



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

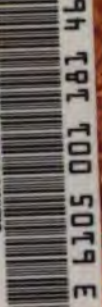
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

Stanford University Libraries



3 6105 001 181 46

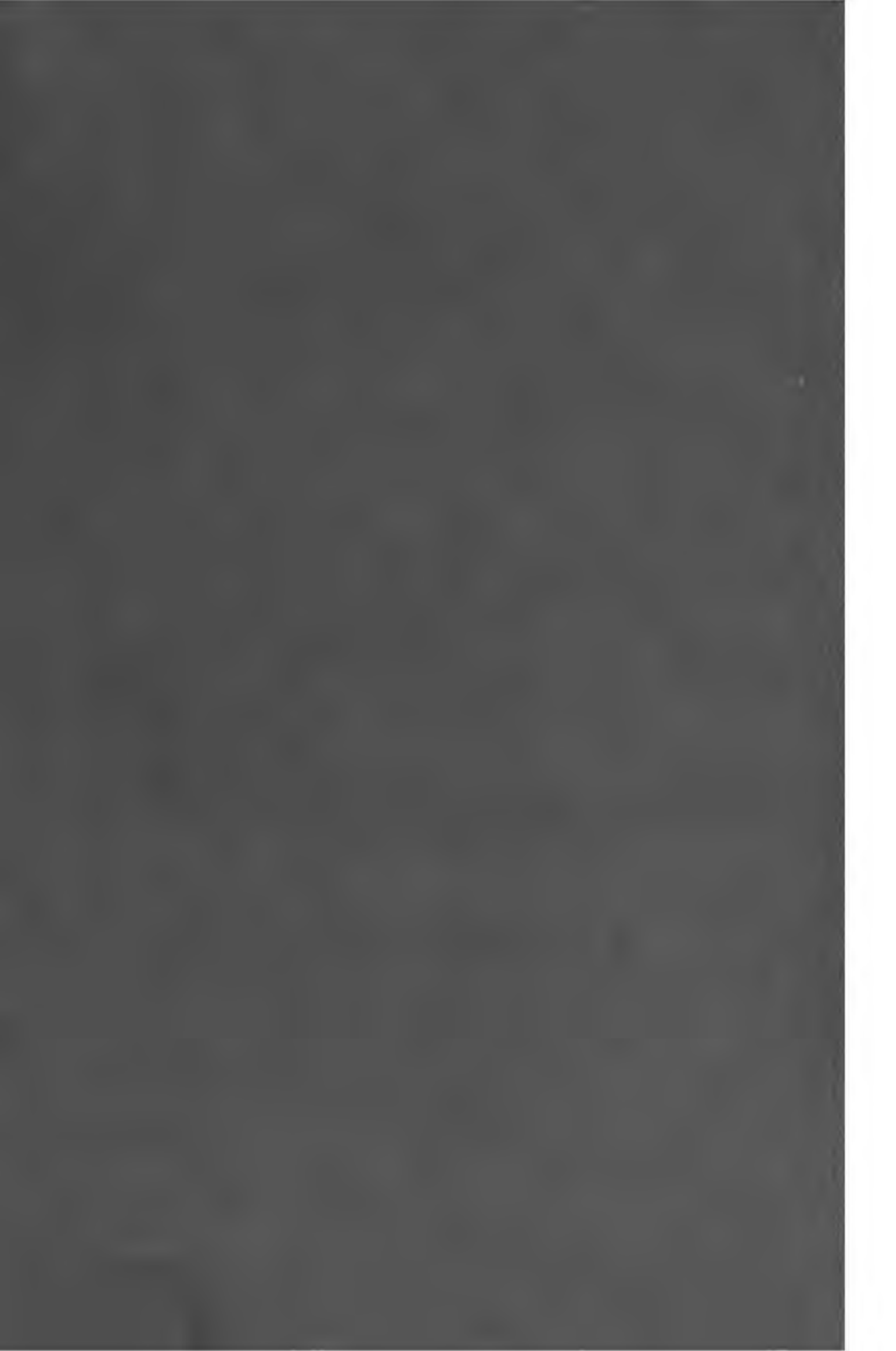
The Branner Geological Library



LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY













4-20  
J. C. Branner.

**ZEITSCHRIFT**  
=  
**FÜR**  
**KRYSTALLOGRAPHIE**  
**UND**  
**MINERALOGIE**

**UNTER MITWIRKUNG**  
**ZAHLEICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES**  
**HERAUSGEGEBEN**  
**VON**  
**P. GROTH.**

---

**VIERUNDVIERZIGSTER BAND.**  
**MIT 12 LITHOGRAPHIERTEN TAFELN UND 95 FIGUREN IM TEXT.**

**VERLAG VON WILHELM ENGELMANN**

---

**LEIPZIG**  
**VERLAG VON WILHELM ENGELMANN**

**1908**

7

214718

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

# Inhaltsverzeichnis des vierundvierzigsten Bandes.

Heft I. (Geschlossen am 2. August 1907.)		Seite
I.	<i>W. T. Schaller</i> , mineralogische Notizen. Übersetzt von B. Goßner. Mit 1 Textfigur. . . . .	1
II.	<i>Derselbe</i> , Notiz über Powellit und Molybdit. Übersetzt von B. Goßner . . . . .	9
III.	<i>C. Palache</i> , mineralogische Notizen. Übersetzt von B. Goßner. Mit 7 Textfiguren. . . . .	14
IV.	<i>H. Baumhauer</i> , über die Doppelbrechung und Dispersion bei einigen Platindoppelcyanüren . . . . .	23
V.	<i>F. M. Jaeger</i> , über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einfluß der Lichtstrahlung . . . . .	45
VI.	<i>Derselbe</i> , über Halogenderivate des Benzophenons und des Di- und Triphenylmethans. Mit 9 Textfiguren. . . . .	50
VII.	<i>Derselbe</i> , ein Beitrag zur Theorie von Barlow und Pope. Mit 1 Textfigur . . . . .	61
VIII.	<i>F. Bascom</i> und <i>V. Goldschmidt</i> , Anhydritzwilling von Aussee. Mit 2 Textfiguren. . . . .	65
IX.	<i>Auszüge.</i>	
1.	<i>K. Vrbá</i> , Beitrag zur Morphologie des Sylvanits . . . . .	69
2.	<i>J. v. Szádeczky</i> , Beiträge zur Geologie des Vlegýásza-Bihar-Gebirges . . . . .	70
3.	<i>H. Böckh</i> , über den Fichtelit als das erste monoklinhemimorphe Mineral . . . . .	70
4.	<i>B. Mauritz</i> , Pyrit von Fojnica (Bosnien) . . . . .	70
5.	<i>K. Zimanyi</i> , Beiträge zur Mineralogie der Comitate Gömör und Abauj-Torna. . . . .	71
6.	<i>J. v. Szádeczky</i> , die Aluminiumerze des Bihargebirges . . . . .	72
7.	<i>H. Böckh</i> und <i>K. Emszt</i> , über ein neues, wasserhaltiges, normales Ferrisulfat, den Jánosit. . . . .	74
8.	<i>E. Weinschenk</i> , über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit . . . . .	75
9.	<i>H. Böckh</i> und <i>K. Emszt</i> , über Unterschiede zwischen Jánosit und Copiapit. Antwort auf den Artikel Dr. E. Weinschens: Über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit. . . . .	76
10.	<i>E. Weinschenk</i> , nochmals Copiapit und Jánosit . . . . .	77
11.	<i>H. Böckh</i> und <i>K. Emszt</i> , Antwort auf den Artikel Dr. E. Weinschens: »Nochmals Copiapit und Jánosit« . . . . .	77
12.	<i>K. Emszt</i> , Bericht über die Tätigkeit des agrogeologisch-chemischen Laboratoriums der königl. ungar. geologischen Anstalt im Jahre 1904 . . . . .	78
13.	<i>B. Mauritz</i> , Bournonit von der Mine Pulacayo in Bolivien . . . . .	78
14.	<i>J. Schmidt</i> , Aufschließung der Ló-Grube des westlichen Teiles des königl. ungarischen Bergwerkes Veresviz . . . . .	79
15.	<i>G. Melcher</i> , über die Sande vom Grunde des Balaton-Sees. . . . .	79

	Seite
16. <i>Krejčí</i> , Fluorit von Topělec bei Písek . . . . .	80
17. <i>Fr. Slavík</i> , Studien über den Mieser Erzdistrikt und einige von seinen Mineralien . . . . .	80
18. <i>H. L. Barviř</i> , zur Frage nach der Entstehung der Graphitlagerstätten bei Schwarzbach in Südböhmen . . . . .	83
19. <i>J. Uličný</i> , mineralogische Nachlese in Westmähren . . . . .	83
20. <i>S. Weisberg</i> , über den Bromlithium-Sodalith . . . . .	83
21. <i>Derselbe</i> , über einige Doppeloxyde . . . . .	84
22. <i>Derselbe</i> , über ein Ferri- und Chromsilikat . . . . .	85
23. <i>F. Loewinson-Lessing</i> , Notiz über Umformung von Krystallen unter Druck . . . . .	86
24. <i>J. Samoiloff</i> , über Goldkrystalle aus der Goldwäsche Wernyi (Lena Golddistrict) . . . . .	87
25. <i>P. P. Susterschinsky</i> , geologische Beobachtungen in der Besitzung Kasl' im Bergwerkbezirke Kyschtim im Gebiete des Flusses Maúk . . . . .	87
26. <i>L. L. Ivanoff</i> , ein wasserhaltiges Calciumcarbonat aus der Umgebung von Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin) . . . . .	87
27. <i>E. v. Fedorow</i> , die Krystallisation einer geschmolzenen, beim Schmelzen sich teilweise zerlegenden Substanz . . . . .	88
28. <i>Derselbe</i> , die Wichtigkeit der Anwendung des stereographischen Lineals . . . . .	89
29. <i>Derselbe</i> , Versuch der künstlichen Epidotisierung des Granats . . . . .	91
30. <i>Derselbe</i> , die krystallinischen Umwandlungen und das Wachsen in einem festen Mittel . . . . .	92
31. <i>W. P. Smirnow</i> , über den Grammatit von Statoust (südl. Ural) . . . . .	93
32. <i>P. P. Susterschinsky</i> , Notiz über die Insel Pargas in Finnland . . . . .	93
33. <i>Derselbe</i> , Krystallform eines krystallinischen Productes des ätherischen Öles der sibirischen Weißtanne . . . . .	94
34. <i>A. W. Saposchnikoff</i> , Krystallisation von Zinn und Zink durch Electrolyse ihrer Salze . . . . .	94
35. <i>P. Pilipenko</i> , Krystallform des Methylesters der Bornylxanthogensäure $C_{10}H_{17}OCS_2CH_3$ . . . . .	94
36. <i>W. W. Arschinoff</i> , Krystallform des Aethylesters der Bornylxanthogensäure $C_{10}H_{17}OCS_2C_2H_5$ . . . . .	95
37. <i>F. Becke</i> , Messung des Winkels der optischen Axen aus der Hyperbelkrümmung . . . . .	96
38. <i>O. Fischer</i> , über einige Intrusivgesteine der Schieferzone am Nordrand des centralen Granites aus der Umgebung der Sustenhörner (mittleres Aarmassiv) . . . . .	97
39. <i>R. Koechlin</i> , über Teallit . . . . .	97
40. <i>Derselbe</i> , über den Coelestin von Häring in Tirol . . . . .	97
41. <i>Derselbe</i> , Analyse des Dognácskaits . . . . .	98
42. <i>J. Morozewicz</i> , über Beckelith, ein Cero-Lanthano-Didymosilikat von Calcium . . . . .	98
43. <i>F. Cornu</i> , über den Zeophyllit von Radzein im böhmischen Mittelgebirge . . . . .	99
44. <i>F. E. Clotten</i> , die Zinn- und Wolfram-Vorkommen von Nord-Queensland . . . . .	99
45. <i>W. Luczixky</i> , über die Dispersion der optischen Axen bei den rhombischen Pyroxenen . . . . .	99



	Seite
46. <i>V. Goldschmidt</i> , Quarzzwilling nach $r = 10$ . . . . .	100
47. <i>Derselbe</i> , über die Zwillingsgesetze des Quarzes . . . . .	100
48. <i>Derselbe</i> , Berechnung der Positionswinkel $\varphi\varphi$ für veränderte Aufstellung . . . . .	101
49. <i>W. Luczizky</i> , optische Orientierung des Labradores von Labrador. . . . .	102
50. <i>F. Cornu</i> , Contractionsfiguren und Contractionsrisse beim Behandeln von Zeolithen mit Säuren. . . . .	102
51. <i>F. Berwerth</i> , über Nephrit und Jadeit . . . . .	103
52. <i>J. E. Hibsch</i> , geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges Blatt XI (Kostenblatt = Milleschau). . . . .	103
53. <i>J. Schiller</i> , über den Gabbro aus dem Flysch bei Višegrad in Bosnien und die Verteilung von Fe und Mg in Olivin und rhombischen Pyroxen enthaltenden Gesteinen. . . . .	103
54. <i>St. Kreutz</i> , über die Ausbildung der Krystallform bei Zwillingen von Kalkspat . . . . .	104
55. <i>F. Neugebauer</i> , über eine neue chemische Untersuchung des Dog-nácskaits . . . . .	104
56. <i>F. Cornu</i> , über ein neues Contactmineral »Hibschit« . . . . .	104
57. <i>E. Sommerfeld</i> , eine Verbesserung am Condensor . . . . .	104
58. <i>R. Koechlin</i> , über den österreichischen Euklas . . . . .	105
59. <i>F. Cornu</i> , zur Kenntnis des Schlaggenwalder Mineralvorkommens . . . . .	105
60. <i>H. Tertsch</i> , zur Dispersionsbestimmung. . . . .	105
61. <i>W. Luczizky</i> , der Granit von Kössein im Fichtelgebirge und seine Einschlüsse . . . . .	106
62. <i>H. Gerhart</i> , über die Veränderungen der Krystalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgeossen. . . . .	106
63. <i>F. Cornu</i> , Versuche über die saure und alkalische Reaktion von Mineralien, insbesondere der Silicate . . . . .	108
64. <i>F. Berwerth</i> , künstliches Metabolit. . . . .	109
65. <i>G. Tschermak</i> , Darstellung der Orthokieselsäure durch Zersetzung natürlicher Silicate. . . . .	109
<i>Derselbe</i> , Darstellung von Kieselsäure durch Zersetzung der natürlichen Silicate . . . . .	109
66. <i>C. Doelter</i> , die Silicatschmelzen. Dritte Mitteilung . . . . .	111
67. <i>V. v. Lang</i> , Krystallform der 4-Nitrophtal — 1 — äthylestersäure . . . . .	112

## Heft II. (Geschlossen am 16. September 1907.)

X. <i>A. E. H. Tutton</i> , die Beziehung zwischen Thallium und den Alkalimetallen. Eine Untersuchung über schwefelsaures und seltensaures Thallium. Mit allgemeinen Betrachtungen über die Salzreihe $R_2 \begin{Bmatrix} S \\ Se \end{Bmatrix} O_4$ . Mit 3 Textfiguren . . . . .	11
XI. <i>E. H. Kraus</i> und <i>J. D. Scott</i> , über interessante amerikanische Pyritkrystalle. Hierzu Tafel I—III . . . . .	144
XII. <i>Th. V. Barker</i> , krystallographische Untersuchung der Dinitrobenzole und Nitrophenole. Mit 8 Textfiguren. . . . .	154
XIII. <i>K. Zimányi</i> , über zwei Baryte vom Comitát Gömör. Hierzu Tafel IV und 4 Textfiguren . . . . .	162
XIV. <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.</i>	
1. <i>P. v. Susischinsky</i> , historische Notiz, betreffend die »topischen Axen«. Mit 1 Textfigur . . . . .	167

	Seite
2. <i>F. M. Jaeger</i> , binäre Doppelverbindung von Silbernitrat und Silberjodid. Mit 1 Textfigur . . . . .	169
<b>XV. Auszüge.</b>	
1. <i>Harr. Mc. Allister Randall</i> , über den Ausdehnungscoefficienten von Quarz . . . . .	170
2. <i>O. Lehmann</i> , flüssige Misch- und Schichtkrystalle. . . . .	171
3. <i>F. Braun</i> , einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen . . . . .	171
4. <i>Biernacki</i> , über einen Halbschattenanalysator. . . . .	172
5. <i>Th. Rotarski</i> und <i>S. F. Žemčuznyj</i> , pyrometrische Untersuchung einiger flüssiger Krystalle . . . . .	173
6. <i>F. Braun</i> , optische Doppelbrechung in isotropen geschichteten Medien . . . . .	173
7. <i>O. Lehmann</i> , näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Krystalle . . . . .	173
8. <i>G. Wulff</i> , zur Geometrie der Doppelbrechung. Mit 1 Textfigur . . . . .	174
9. <i>W. Voigt</i> , Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens activer Krystalle. . . . .	176
10. <i>O. Lehmann</i> , Drehung der Polarisations-ebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Krystallen . . . . .	178
11. <i>J. Friedel</i> , experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung . . . . .	178
12. <i>F. Kempf</i> , Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug. . . . .	179
13. <i>S. Nakamura</i> , über die Dispersion der optischen Symmetrieaxe im durchsichtigen, inactiven monoklinen Krystalle . . . . .	179
14. <i>T. Tamura</i> , Bestimmung der piezoelektrischen Constanten von krystallisierter Weinsäure. Mit 2 Textfiguren . . . . .	179
15. <i>W. Voigt</i> , Bemerkung zur Theorie der conischen Refraction . . . . .	182
16. <i>F. Himstedt</i> und <i>G. Meyer</i> , Spectralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkrystallen . . . . .	182
17. <i>J. Elster</i> und <i>H. Geitel</i> , Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreitete Becquerelstrahlung . . . . .	183
18. <i>P. Weiß</i> , über den Ferromagnetismus der Krystalle. Mit 1 Textfigur . . . . .	188
19. <i>H. Siedentopf</i> , ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen . . . . .	184
20. <i>Th. Tammhäuser</i> , über Circularpolarisation im rhombischen System . . . . .	187
21. <i>W. Voigt</i> , über Pyroelektrizität an centrisch-symmetrischen Krystallen <i>Derselbe</i> , über Piezoelektrizität centrischer Krystalle. . . . .	187
<i>Derselbe</i> , über centrische Influenzierung centrischer Krystalle . . . . .	187
22. <i>A. Osthoff</i> , über Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillings-ebenen vollkommen durchsichtiger, inactiver, einaxiger Krystalle . . . . .	191
23. <i>P. Kämmerer</i> , über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inactiven durchsichtigen Krystallplatten . . . . .	192
24. <i>W. Mönch</i> , über die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfür, Silber-, Blei- und schwarzem Quecksilbersulfid . . . . .	192

25. <i>V. de Souza-Brandão</i> , über eine Dispersionsformel der Doppelbrechung im Quarz und deren Verwendung beim Babinetischen Compensator . . . . .	193
26. <i>C. Viola</i> , über das Grundgesetz der Krystalle . . . . .	194
27. <i>H. Hilton</i> , über C. Violas Ableitung des Grundgesetzes der Krystalle . . . . .	194
28. <i>S. Nakamura</i> , über einen Quarzhalbschattenapparat . . . . .	194
29. <i>E. Sommerfeldt</i> , eine Erweiterung der Complicationsregel . . . . .	195
30. <i>J. Koenigsberger</i> und <i>O. Reichenheim</i> , über das Verhalten einiger krystallisierter natürlicher Metallsulfide und -oxyde gegen elektrische Strömung und gegen Strahlung . . . . .	196
31. <i>O. Lehmann</i> , flüssige Krystalle, sowie Plasticität von Krystallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen . . . . .	198
<i>R. Schenk</i> , krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle . . . . .	198
32. <i>F. W. Küster</i> , Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an »festen Lösungen« . . . . .	204
33. <i>F. A. H. Schreinemakers</i> , Mischkrystalle in Systemen dreier Stoffe . . . . .	205
34. <i>R. Hollmann</i> , über die Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle II . . . . .	206
35. <i>A. Speranski</i> , über den Dampfdruck der festen Lösungen . . . . .	207
36. <i>C. van Eyk</i> , über Gleichgewichte in den Systemen $\text{TiNO}_3\text{-KNO}_3$ , $\text{TiNO}_3\text{-AgNO}_3$ und $\text{TiNO}_3\text{-NaNO}_3$ . . . . .	207

**Heft III.** (Geschlossen am 3. Oktober 1907.)

XVI. <i>C. H. Warren</i> , über das Vorkommen von Hortonolith bei Cumberland. Rhode Island, U. S. A. Übersetzt von <i>B. Gofner</i> . . . . .	209
XVII. <i>J. Weber</i> , Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper. Mit 6 Textfiguren . . . . .	212
XVIII. <i>J. Beckenkamp</i> , über die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe und über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des periodischen Systems. Mit 11 Textfiguren . . . . .	239
XIX. <i>C. Leiß</i> , neues Mikroskopmodell Ia für mineralogische und petrographische Studien. Mit 3 Textfiguren . . . . .	264
XX. <i>Auszüge</i> .	
1. <i>H. Preiswerk</i> , Anhydritkrystalle aus dem Simplontunnel . . . . .	268
2. <i>J. Martini</i> , Beiträge zur Kenntnis des Quarzes . . . . .	269
3. <i>L. Hexner</i> , über einige in schweizerischen Pfahlbauten gefundene Steinwerkzeuge . . . . .	271
4. <i>G. Lincio</i> , Beitrag zur Kenntnis alpinen Molybdänitvorkommnisse . . . . .	272
5. <i>Derselbe</i> , über einen Mineralgang im Gneiß . . . . .	272
6. <i>J. Samojloff</i> , über Cölestinkrystalle von einem Vorkommen in Tunis . . . . .	273
7. <i>A. Sachs</i> , über Zinkoxydkrystalle von der Faloahütte in Oberschlesien . . . . .	273
8. <i>St. J. Thugutt</i> , über den Ursprung des Sodaliths der Syenite . . . . .	274
9. <i>Z. Weyberg</i> , über die Wirkung von Baryumchlorid und Strontiumchlorid auf Kaolin bei hoher Temperatur . . . . .	274
10. <i>A. Schwanke</i> , die Mandelausfüllung im zeolithführenden Anamesit von Ober-Widdersheim . . . . .	275
11. <i>A. Johnsen</i> und <i>O. Mügge</i> , Verbesserungen am Haradaschen Trennungsapparate . . . . .	275
12. <i>Fr. Kretschmer</i> , neue Mineralien vom Eisenerzbergbau Gobitschau nächst Sternberg (Mähren) . . . . .	276

	Seite
13. <i>E. Hussak</i> , über Atopit aus den Manganerzgruben von Miguel Burnier, Minas Geraës, Brasilien . . . . .	277
14. <i>R. Zimmermann</i> , ein neues Zeophyllitvorkommen zu Radzein in Böhmen . . . . .	278
15. <i>H. V. Graber</i> , eine Bleidose für die mikrochemische Silicatanalyse . . . . .	278
16. <i>St. J. Thugutt</i> , Fritz Hindens »neue Reactionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit« . . . . .	278
17. <i>J. Koenigsberger</i> , Danburit aus dem Syenit des Piz Giuf . . . . .	278
18. <i>C. Hlawatsch</i> , der Raspit von Sumidouro, Minas Geraës (Brasilien) . . . . .	279
19. <i>B. Baumgärtel</i> , blaue Kainitkrystalle vom Kalisalzwerk Asse bei Wolfenbüttel . . . . .	279
20. <i>R. Brauns</i> , Zirkon aus Tasmanien . . . . .	280
21. <i>E. Weinschenk</i> , über Skeletteile der Kalkschwämme . . . . .	280
22. <i>R. Brauns</i> , Sapphir aus Australien. Ungewöhnlich großer Krystall von Sapphir und Rubin . . . . .	281
23. <i>R. Brunnée</i> , Polarisationsmikroskop-Polymeter . . . . .	281
24. <i>Fr. Kretschmer</i> , die Zeolithe am Fellberg in Petersdorf nächst Zöptau (Mähren) . . . . .	281
25. <i>A. Schwantke</i> , über eine Pseudomorphose von Osteolith nach Kalkspat und über krystallisierten Staffelit . . . . .	282
26. <i>Z. Weyberg</i> , über einige Lithiumalumosilicate . . . . .	282
27. <i>R. Brauns</i> , ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen Schwefels . . . . .	284
28. <i>Derselbe</i> , über Neubildung von Schwefelkies . . . . .	284
29. <i>Z. Weyberg</i> , einige Worte über das Silicat $\text{Na}_2 \text{Fe}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12}$ . . . . .	284
30. <i>E. Schulze</i> , Coquimbite am Rammelsberge . . . . .	284
31. <i>R. Beck</i> , über einige Kieslagerstätten im sächsischen Erzgebirge . . . . .	284
32. <i>Köbrich</i> , magnetische Erscheinungen an Gesteinen des Vogelberges, insbesondere an Bauxiten . . . . .	285
33. <i>R. Spring</i> , einige Beobachtungen in den Platinwäschereien von Nischnji Tagil . . . . .	286
34. <i>W. Frix</i> , die nutzbaren Lagerstätten im Gebiete der mittleren sibirischen Eisenbahnlinie . . . . .	287
35. <i>L. Bauer</i> , das Goldvorkommen von Tangkogae in Korea . . . . .	287
36. <i>J. F. Kemp</i> , die Lagerstätten titanhaltigen Eisenerzes im Lamarmie Range, Wyoming, Ver. Staaten . . . . .	287
37. <i>E. Langguth</i> , Leucit, als Rohstoff für Kali- und Aluminiumdarstellung . . . . .	288
38. <i>W. Viebig</i> , die Silber-Wismuthgänge von Johanngeorgenstadt im Erzgebirge . . . . .	288
39. <i>A. Macco</i> , südafrikanische Diamanten . . . . .	290
40. <i>W. Frix</i> , über ein Asbestvorkommen im Kaukasus . . . . .	290
41. <i>H. Münster</i> , die Brauneisenerzlagerstätten des Seen- und Ohmtals am Nordrande des Vogelgebirges . . . . .	290
42. <i>H. Merensky</i> , die goldführenden Erzvorkommen der Murchison Range im nordöstlichen Transvaal . . . . .	291
43. <i>Fr. Kossmat</i> und <i>C. v. John</i> , das Manganeisenerzlager von Macskamező in Ungarn . . . . .	291
44. <i>O. Stutzer</i> , die »Weiße Erden-Zeche St. Andreas« bei Aue. Ein Beitrag zur Frage nach der Genesis der Kaolinlagerstätten . . . . .	293



	Seite
45. <i>Fr. Slavík</i> , Gold und seine Begleitminerale in der Umgebung von Pisek . . . . .	294
46. <i>Br. Baumgärtel</i> , Beitrag zur Kenntnis der Kieslagerstätten zwischen Klingental und Graslitz im westlichen Erzgebirge . . . . .	295
47. <i>R. Pilz</i> , die Bleiglanzlagerstätten von Mazarrón in Spanien . . . . .	295
48. <i>R. A. Redlich</i> , der Kupferbergbau Radmer an der Hasel, die Fortsetzung des steirischen Erzberges . . . . .	296
49. <i>W. A. Humphrey</i> , über einige Erzlagerstätten in der Umgebung der Stangalpe . . . . .	296
50. <i>R. Canaval</i> , das Kiesvorkommen am Laitenkofel ob Rangersdorf im Mölltale . . . . .	298
51. <i>H. Baumhauer</i> , die Mineralien des Binnentales . . . . .	298
52. <i>F. Cornu</i> und <i>A. Himmelbauer</i> , mineralogische Notizen . . . . .	299
53. <i>A. Sachs</i> , der Kleinit, ein hexagonales Quecksilberoxychlorid von Terlingua in Texas . . . . .	300
54. <i>E. Sommerfeldt</i> , die mikroskopische Axenwinkelbestimmung bei sehr kleinen Krystallpräparaten . . . . .	300
55. <i>H. Siedentopf</i> , über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop . . . . .	301
56. <i>C. Klein</i> , über Theodolithgoniometer. Mit 1 Textfigur . . . . .	301
57. <i>E. Böker</i> und <i>P. Kaemmerer</i> , kristallographische Bestimmungen an den eine neue Art von optischer Isomerie darbietenden Modificationen des Benzoylmethylhexanonoxims . . . . .	302
58. <i>O. Hugo</i> , kristallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhalogeniden der organischen Basen Chinolin und Pyridin . . . . .	304
59. <i>E. Sommerfeldt</i> , Krystallform von p-Äthoxyacetanilid-Trifluorhydrat $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 3HFl \cdot 2H_2O$ . . . . .	311
60. <i>H. Lienau</i> , über Friedelit . . . . .	312
61. <i>W. Meigen</i> , Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes II u. III . . . . .	312
62. <i>Derselbe</i> , über die angebliche Bildung von Dolomit im Neckar bei Cannstatt . . . . .	313
63. <i>E. Taubert</i> , Beitrag zur Kenntnis polymorpher Körper . . . . .	313
64. <i>K. Hüttner</i> , über die in Mineralien gelösten Gase . . . . .	314
65. <i>K. Hüttner</i> und <i>G. Tammann</i> , über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze . . . . .	314
66. <i>B. Goßner</i> , kristallographische Untersuchung einiger Doppelfluoride . . . . .	315
67. <i>L. Wöhler</i> und <i>K. Kasarnowski</i> , Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenuide . . . . .	316
68. <i>O. Bauer</i> , Krystallform von Baryumhydroxyd-Trihydrat $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ . . . . .	317
69. <i>J. H. van't Hoff</i> , zur Bildung der oceanischen Salzablagerungen . . . . .	317
70. <i>H. Steinmetz</i> , über Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen . . . . .	320

## Heft IV und V. (Geschlossen am 10. Dezember 1907.)

XXI. <i>W. T. Schaller</i> , Calcitkrystalle mit neuen Formen. Mit Tafel V . . . . .	321
XXII. <i>Fr. Pláček</i> und <i>V. Rosický</i> , über Fichtelit von Borkovic in Böhmen. Mit 4 Textfiguren . . . . .	332
XXIII. <i>B. Mauritz</i> , über den Pyrrargyrit von Hiendelaencina in Spanien. Mit Tafel VI, Figur 1—4 . . . . .	344

	Seite
XXIV. <i>S. Stevanović</i> , Covellin (Kupferindig) und Enargit von Bor in Serbien. Mit Tafel VI, Figur 5—8 . . . . .	349
XXV. <i>J. Beckenkamp</i> , über die Pyroelektricität anscheinend centrisch-symmetrischer Krystalle und über die Krystallisation der Alaune und des Topases. Mit 6 Textfiguren . . . . .	355
XXVI. <i>W. Jskill</i> , über den Rhodosit vom Flusse Aßkys. (Bergbezirk Minusinsk in Sibirien). Beiträge zur Kenntnis seiner chemischen Constitution und Verwitterung . . . . .	370
XXVII. <i>G. Smolař</i> , die Messung der Kantenwinkel mittels eines Verticalilluminators am Reflexionsgoniometer. Mit 2 Textfiguren . . . . .	390
XXVIII. <i>V. Goldschmidt</i> und <i>B. Mauritz</i> , über Kalomel. Mit Tafel VII u. VIII . . . . .	393
XXIX. <i>V. Goldschmidt</i> , über Quarz. Mit Tafel IX . . . . .	407
XXX. <i>B. Goßner</i> , Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie . . . . .	417
XXXI. <i>Auszüge</i> .	
1. <i>J. H. van't Hoff</i> , Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen . . . . .	519
2. <i>H. Moissan</i> , neue Untersuchungen über die künstliche Bildung des Diamanten . . . . .	522
3. <i>M. Blondel</i> , Krystallform der Sesquioxypylatinschwefelsäure und des sesquioxypylatinschwefelsauren Natriums . . . . .	523
4. <i>G. Wyrouboff</i> , Krystallform von cis-Orthocyclohexandiol und trans-Orthocyclohexandiol . . . . .	524
5. <i>M. Trautz</i> , Studien über Chemilumineszenz. . . . .	525
6. <i>N. Slatowratsky</i> und <i>G. Tammann</i> , erweichen Krystalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes? . . . . .	525
7. <i>M. Kaech</i> und <i>F. Möschlin</i> , Krystallform des Cinnamal-Kampfers . . . . .	526
8. <i>A. Fock</i> , krystallographische Untersuchung von Doppelsalzen . . . . .	526
9. <i>A. Osann</i> , über die Krystallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C.) . . . . .	527
10. <i>O. C. Farrington</i> , Krystallform von bis-Acetolmethylalkoholat . . . . .	528
11. <i>K. Busz</i> , Krystallform des Lepranthins . . . . .	528
12. <i>E. Erlenmeyer</i> und <i>F. Stoop</i> , Krystallform des Serins . . . . .	529
13. <i>S. L. Penfield</i> und <i>F. H. Heath</i> , Krystallform von Berylliumoxalat-Trihydrat . . . . .	529
14. <i>H. C. Mc. Neil</i> , die Constitution gewisser natürlicher Silicate . . . . .	529
15. <i>E. T. Allen</i> und <i>W. P. White</i> , über Wollastonit und Pseudowollastonit, polymorphe Formen von Calciummetasilicat . . . . .	531
16. <i>J. S. de Lury</i> , Kobaltinvorkommen im nördlichen Ontario, Canada . . . . .	532
17. <i>C. W. Knight</i> , ein neues Vorkommen von Pseudoleucit . . . . .	532
<i>T. T. Read</i> und <i>C. W. Knight</i> , die Rückbildung von Sodaleucit . . . . .	533
18. <i>W. P. Headen</i> , einige phosphoreszierende Calcite vom Fort Collins, Color., und von Joplin, Mo. . . . .	533
19. <i>J. W. Mallet</i> , ein Steinmeteorit von Coon Butte, Arizona . . . . .	534
20. <i>G. P. Merrill</i> , über einen neuen Steinmeteoriten von Modoc, Scott County, Kansas . . . . .	534
21. <i>F. E. Wright</i> , die Bestimmung der Feldspäte mit Hilfe ihrer Brechungsexponenten. . . . .	534
22. <i>Derselbe</i> , eine Modification der Lausaulx'schen Methode zur Beobachtung der Interferenzfiguren unter dem Mikroskope . . . . .	535

	Seite
23. <i>R. P. D. Graham</i> , Notiz über zwei interessante Pseudomorphosen in der Sammlung der Mc. Gill-Universität . . . . .	535
24. <i>K. S. Howard</i> , der Estacado-Aërolith . . . . .	536
25. <i>A. L. Day</i> , <i>E. S. Shepherd</i> und <i>F. E. Wright</i> , die Kalksilicatreihe der Mineralien. . . . .	536
26. <i>E. T. Allen</i> , <i>F. E. Wright</i> und <i>J. K. Clement</i> , Mineralien von der Zusammensetzung $Mg SiO_3$ ; ein Fall von Tetramorphie . . . . .	537
27. <i>H. W. Turner</i> , die Quecksilberlagerstätten von Terlingua . . . . .	538
28. <i>W. Campbell</i> und <i>C. W. Knight</i> , eine mikroskopische Untersuchung über die Kobalt-, Nickel-, Arsen- und Silberlagerstätten von Temiskaming . . . . .	538
29. <i>O. C. Farrington</i> , Zoisit vom unteren Californien . . . . .	539
30. <i>H. W. Nichols</i> , neue Concretionsformen . . . . .	539
31. <i>A. S. Eveland</i> , eine vorläufige Recognoscierung des Mancayan-Suyoc-Mineralgebietes, Lepanto, Philippinen . . . . .	539
32. <i>L. C. Graton</i> , Überblick über einige Gold- und Zinnerzlager der südlichen Appalachen . . . . .	540
33. <i>J. E. Spurr</i> , Erzlager des Silver Peak Quadrangle, Nevada . . . . .	540
34. <i>H. W. Morse</i> , Untersuchungen über Fluorit . . . . .	541
35. <i>F. Osmond</i> und <i>G. Cartaud</i> , Krystallographie des Eisens . . . . .	541
36. <i>W. Lindgreen</i> und <i>F. L. Ransome</i> , Geologie und die Goldlager des Cripple Creek-Districtes, Colorado . . . . .	541
37. <i>R. D. O. Johnson</i> , ein einzigartiges Bleierzlager . . . . .	542
38. <i>W. Campbell</i> und <i>C. W. Knight</i> , mikroskopische Untersuchung nickelhaltiger Pyrrhotine . . . . .	542
39. <i>T. Hewett</i> , ein neues Vorkommen von Vanadin . . . . .	542
40. <i>F. Zambonini</i> , über die Constitution des Titanit . . . . .	543
41. <i>F. Millosevich</i> , über einige Mineralien aus dem Aostatale . . . . .	543

**Heft VI.** (Geschlossen am 21. Januar 1908)

XXXII. <i>V. Moritz Goldschmidt</i> , Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen. Mit Tafel X und 1 Textfigur . . . . .	545
XXXIII. <i>F. M. Jaeger</i> , Beiträge zur Krystallonomie der cyklischen Kohlenstoffverbindungen. Mit 15 Textfiguren . . . . .	561
XXXIV. <i>J. Beckenkamp</i> , über das »physikalische Molekül« der verschiedenen Krystallsysteme und deren Anomalien. Mit 5 Textfiguren . . . . .	576
XXXV. <i>Z. Toborffy</i> , mineralogische Notizen. Hierzu Tafel XI . . . . .	600
XXXVI. <i>H. Baumhauer</i> und <i>C. O. Trechmann</i> , neuere Beobachtungen am Baryt des Binnentalles. Hierzu Tafel XII . . . . .	609
XXXVII. <i>Auszüge.</i>	
1. <i>U. Panichi</i> , über die Änderung der optischen Eigenschaften von Mineralien mit der Temperatur . . . . .	618
2. <i>L. Colomba</i> , über den Scheelit von Traversella . . . . .	622
3. <i>F. Millosevich</i> , Notizen zur Mineralogie Sardiniens. Bournonit vom Sarrabus . . . . .	624
4. <i>E. Repossi</i> , über einige Mineralien im Granit von San Fedelino (Comer-See) . . . . .	625
5. <i>F. Zambonini</i> , Notiz über den Scheelit von Traversella . . . . .	626

	Seite
6. <i>G. Pellini</i> , ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Tellur und Selen . . . . .	629
7. <i>E. Artini</i> , krystallographische Untersuchung des Benzylamids der Benzylaminbuttersäure (in G. Sani, Einwirkung des Benzylamins auf Äthyl- $\alpha$ -crotonat). . . . .	629
8. <i>F. Ranfaldi</i> , krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen . . . . .	630
9. <i>Derselbe</i> , krystallographische Untersuchung einiger Hydrazindoppelsalze . . . . .	632
10. <i>F. Zambonini</i> , über den Epidot der Umgegend von Chiavri bei Condove im Susatale . . . . .	633
11. <i>L. Colomba</i> , Baryt von Brosso und Traversella . . . . .	634
12. <i>Derselbe</i> , krystallographische Beobachtungen an einigen Mineralien von Brosso und Traversella . . . . .	636
13. <i>F. Millosevich</i> , Notizen zur Mineralogie Sardinien. Das Azuritlager beim Castello de Bonvei, in der Nähe von Mara, nebst einigen Bemerkungen über die Bildung der natürlichen Kupfercarbonate . . . . .	638
14. <i>F. Zambonini</i> , über den Bleiglanz, welcher sich bei dem letzten Vesuvausbruch vom April 1906 gebildet hat . . . . .	639
<i>Derselbe</i> , mineralogische Notizen über den Vesuvausbruch vom April 1906 . . . . .	639
15. <i>G. Boeris</i> , krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen . . . . .	647
16. <i>A. A. Ferro</i> , Beiträge zur Kenntnis des Contactmetamorphismus im oberen Zebrutal . . . . .	651
17. <i>G. Spexia</i> , Experimentalbeiträge zur Krystallogeneses des Quarzes . . . . .	652
18. <i>A. Roccati</i> , Rhodonit von Chiaves und anderen Localitäten in den Lanzotälern . . . . .	654
19. <i>G. Piolti</i> , über den Breunnerit von Avigliana . . . . .	655
20. <i>E. Manasse</i> , Beiträge zur Mineralogie Toscanas . . . . .	655
21. <i>P. Alvisi</i> , Albit im Nummulitenkalk von Ortola (Massa) . . . . .	659
22. <i>E. Manasse</i> , über Zeolithe aus einigen Basaltgesteinen der Colonie Erythraea . . . . .	659
23. <i>Derselbe</i> , Tetraëdrit vom Frigido (Varietät Frigidit) und begleitende Mineralien . . . . .	661
24. <i>G. D' Achiardi</i> , die Mineralien aus dem Marmor von Carrara. Epidot-Glimmer-Amphibol-Albit-Skapolith . . . . .	662
<i>Derselbe</i> , Nachträge zum 1. und 2. Teil . . . . .	662
25. <i>Derselbe</i> , Zeolithe aus dem Gange della Speranza in der Nähe von San Piero in Campo (Insel Elba) . . . . .	664
26. <i>G. Panebianco</i> , Beschreibung einiger sardinischer Phosgenite . . . . .	667
27. <i>N. Tarugi</i> und <i>A. Calamai</i> , über das Blei-Silbererz von Rosetto (Insel Elba) . . . . .	667
28. <i>G. D' Achiardi</i> , die Turmalinbrüche der Insel Elba . . . . .	667
<i>Autorenregister</i> . . . . .	668
<i>Sachregister</i> . . . . .	676
<i>Berichtigungen</i> . . . . .	686
<i>Mitteilung der Redaction</i> . . . . .	687



# I. Mineralogische Notizen.

Von

W. T. Schaller in Washington.

Übersetzt von B. Goßner.

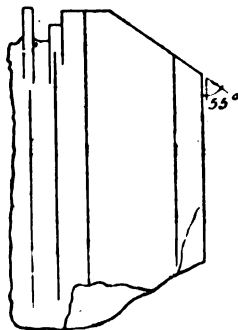
(Mit 4 Textfigur.)

## 1. Purpurit von zwei neuen Fundorten.

**Süddakota.** Einige Erzstücke, welche bei Hill City gefunden wurden, wiesen beträchtliche Mengen von Purpurit auf<sup>1)</sup>. Herrn J. N. Smith, welcher die ersten Proben einsandte, verdanken wir eine größere Quantität dieses Minerals. Fast alle frischen Spaltungsflächen des schwarzen Eisen-Manganphosphates, welches die Hauptmasse des Erzes ausmacht, sind mit einem Häutchen von Purpurit überzogen. Wenn man das schwarze Phosphat senkrecht zur Spaltbarkeit durchbricht, so sieht man nur wenig Purpurit; dieser hat sich wahrscheinlich aus dem schwarzen Mineral gebildet.

Die Beobachtungen im Mikroskope stimmen zu jenen Eigenschaften, welche dem ursprünglich beschriebenen Mineral zukommen (von Nordcarolina). Ein kleines Stück zeigte den Krystallumriß von der beigegebenen Skizze (Fig. 4). Die Auslöschung ist parallel; der Pleochroismus ist: rosenrot parallel den Spaltungslinien (verticale Richtung), blaupurpurn senkrecht hierzu. Die Absorption parallel den Spaltungslinien (rosenrot) ist geringer als senkrecht zu dieser Richtung. Angesichts des häufigen Vorkommens von

Fig. 4.



1) Am. Journ. Sci. 1905 (4), 20, 446. Diese Zeitschr. 1906, 41, 433.

kleinen, plattenartigen Massen mit Spaltungslinien besitzt das Mineral wahrscheinlich zwei Spaltbarkeiten in zwei zu einander senkrecht stehenden Richtungen; eine davon ist weniger vollkommen. Die unvollkommene Spaltbarkeit ist vermutlich senkrecht zur Figur; zu ihr gehören die verticalen Linien.

Da eine größere Materialmenge zur Verfügung stand, so bestimmte ich die Dichte, weil der früher angegebene Wert nicht befriedigend ist. Das Material wurde in kleine Stücke zerbrochen; die Purpuritbruchstücke wurden ausgesucht, die erhaltene Probe war nicht ganz rein; eine kleine Menge der schwarzen Substanz war nicht ganz zu entfernen. Zur Bestimmung der Dichte wurde das Mineral in einem kleinen Proberohre, am Wagebalken hängend, in Wasser gewogen. Die gefundene Zahl ist 3,40; dem gegenüber ist die früher angegebene Zahl 3,18 zu niedrig.

Die Probe wurde dann einige Wochen an der Luft getrocknet und dann mit folgenden Resultaten analysiert:

Verhältnis:			
$P_2O_5$	43,45	306	1,00
$Fe_2O_3$	38,36	240	4,06
$Mn_2O_3$	12,08	76	
$(CaO)_3$	1,37	8	
$H_2O$	4,82	268	0,88
Unlöslich	0,49		
$MgO, Na_2O, Li_2O$	Spuren		
	100,27		

Die Verhältniszahlen stimmen ziemlich gut zu den früher gefundenen; sie ergeben die Formel  $(Fe, Mn)_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ . Im Mineral von Süddokata überwiegt der Eisengehalt bedeutend den Mangangehalt.

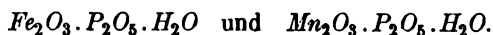
**Connecticut.** Ein kleines Handstück von dem wohlbekannten Mineralvorkommen von Branchville, Conn., verdanke ich der Güte des verstorbenen Prof. Penfield. Das Stück ist überzogen mit einem purpurfarbenen Mineral, das in seinen optischen Eigenschaften nach der mikroskopischen Prüfung gut mit dem Purpurit übereinstimmt.

Für die Analyse konnte ich nur eine sehr kleine Menge (0,0497 g) hinreichend reinen Materials gewinnen. Das Wasser wurde direct bestimmt; der Phosphorsäuregehalt ergab sich nur als Differenz. Die Resultate sind:

Verhältnis:			
$Fe_2O_3$	27	47	32
$Mn_2O_3$	23	45	
$P_2O_5$	(44)	34	
$H_2O$	6	33	
	100		

Das Verhältniß ist also nahezu 1:4:1, entsprechend der Formel  $(Fe, Mn)_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ .

Wenn man die drei Purpuritanalysen (Nordcarolina, Süddakota, Connecticut) vergleicht, findet man wechselseitige Schwankungen im Gehalte an Eisen und Mangan; Purpurit ist also eine isomorphe Mischung von



Im Mineral von Süddakota herrscht das Mangan vor, in jenem von Süddakota das Eisen, während im Mineral von Connecticut beide in ungefähr gleichen Mengen vorhanden sind. Diese Beziehungen zeigt folgende Übersicht:

Purpurit von	$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	$Mn_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$
Süddakota	35 %	65 %
Connecticut	53	47
Süddakota	76	24

Sollte man in der Zukunft die beiden reinen Endglieder finden, so könnte man sie passenderweise als Ferripurpurit und Manganipurpurit bezeichnen. Den Namen Purpurit könnte man für die isomorphen Mischungen oder auch für die ganze Gruppe beibehalten, ähnlich wie es mit Granat oder Glimmer der Fall ist.

## 2. Manganotantalit vom Mt. Apatite, Maine.

Die untersuchten Krystalle verdanke ich Herrn Prof. Palache, der in ihnen Manganotantalit vermutete. Sie finden sich in Gesellschaft mit jenen Mineralien, welche so charakteristisch sind für jene lithiumhaltigen Pegmatite, wie Albit, Lepidolith usw. Die Krystalle sind meist klein, einige Millimeter lang und gewöhnlich tafelig nach der Fläche  $a$  (Dana's Orientierung). Das spec. Gewicht wurde zu 7,14 gefunden; hiernach überwiegt die Tantalsäure bedeutend die Niobsäure. Eine teilweise Analyse ergab die fast vollständige Abwesenheit von Eisen, so daß man die Krystalle mit Recht Manganotantalit nennen kann. Die Resultate der Analyse sind:

$Ta_2O_5$	}	85,35
$Nb_2O_5$		
$FeO$		0,16
$MnO$		14,49 (Differenz)
		<hr/> 100,00

Die beobachteten Formen sind:  $b\{040\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $g\{130\}$ ,  $j^*\{320\}$ ,  $z\{530\}$ ,  $d\{730\}$ ,  $k\{103\}$ ,  $u\{133\}$ ,  $n\{163\}$ . Die meisten Flächen sind matt und geben schlechte Reflexe. Die Tabelle der Winkel ist:

	Beobachtet:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110) = 50^{\circ} 28'$		$50^{\circ} 22'$
$b : g = (010) : (130)$	21 27	21 55
$b : x = (010) : (530)$	63 40	63 34
$b : d = (010) : (730)$	70 45, $70^{\circ} 6'$	70 27
$c : k = (004) : (403)$	49 38	49 42
$b : n = (010) : (463)$	30 ca.	30 50
$n : n''' = (463) : (4\bar{6}3)$	118 ca.	118 20
$n : n' = (463) : (4\bar{6}3)$	22 ca.	49 54
$b : u = (010) : (433)$	50 45	50 3
$u : u''' = (433) : (4\bar{3}3)$	84 45	79 54
$u : u' = (433) : (4\bar{3}3)$	30 4	29 57

Die Messungen für das neue Prisma  $j\{320\}$  sind:

Kryst.- Nr.	Größe der Fläche:	Reflex:	Beobachtet:	Berechnet:
1	schmal	schwach	$(110) : (320) = 9^{\circ} 39'$	$10^{\circ} 44'$
2	breit	-	$(010) : (320)$	61 24    61 5
2	-	gut	$(320) : (3\bar{2}0)$	57 42    57 48
3	-	ziemlich gut	$(010) : (320)$	64 42    64 6
4	-	gut	$(010) : (320)$	64 43    64 6

Die Flächen von  $\{433\}$  und  $\{400\}$  sind groß, jene von  $\{463\}$ ,  $\{403\}$ ,  $\{410\}$ ,  $\{320\}$  klein; die übrigen Flächen sind gewöhnlich sehr klein.

### 3. Evansit von zwei amerikanischen Fundorten.

**Idaho.** Einige Handstücke von Evansit, für die als Fundort die unmittelbare Umgebung von Goldburg, Idaho, angegeben ist, verdanke ich Herrn C. R. Potts aus Goldburg. Das dichte amorphe Mineral findet sich in Adern, es ist sehr spröde und besitzt muscheligen Bruch. Die Härte ist 3; die Farbe ist zwar gewöhnlich braun, schwankt aber ganz bedeutend und wird bisweilen gelb oder weiß oder dunkelrot; auch farblose Partien findet man. Die braunen Stücke sind sehr ähnlich dem gewöhnlichen braunen Opal.

Eine Analyse des braunen Materials ergab folgende Resultate:

$H_2O$	36,96	Wasserverlust	
$P_2O_5$	49,14	bei $107^{\circ}$	20,00
$Fe_2O_3$	5,49		175    7,36
$Al_2O_3$	34,48		255    3,13
$CaO$	4,32		290    0,94
$MgO$	Spur	bei dunkler Rotglut	3,90
$FeO$	—	vor dem Gebläse	1,61
	100,39		36,94

Die Abhängigkeit der Dichte, bestimmt mittels Thouletscher Lösung, von dem Gehalte an Eisen kommt in folgenden Zahlen zum Ausdruck:

Farbe:	$Fe_2O_3$	Dichte (Mittel):	Grenzen:
dunkelrot	6,60 %	2,00	1,990—2,016
braun	5,49	1,98	1,972—1,990
gelb	2,15	1,94	1,927—1,947

Hiernach läge die Dichte des eisenfreien Minerals zwischen 1,88 und 1,94, wenn dieser Wert auch nicht notwendigerweise dem reinen Evansit entspricht, da das Material, das zu den Dichtebestimmungen verwendet wurde, eine beträchtliche Menge Calcium enthält. Forbes gibt folgende Werte für die Dichte:

Farblos, durchsichtig	1,822
farblos	1,872
schwach gelb	2,099
halb undurchsichtig	1,965.

Das Mittel hieraus ist 1,939, obgleich möglicherweise die niedrigste Zahl der Dichte des reinen Minerals näher kommt. Nach Smith<sup>1)</sup> ist die Dichte von farblosem bis milchweißem, durchsichtigem Material 1,842. Kovář gibt für weiß 1,874 (0,87 %  $Fe_2O_3$ ) und für gelb 1,937 (1,92 %  $Fe_2O_3$ ). Die Werte geben ein Mittel für alle Bestimmungen von 1,93, während ein Mittel aus den niedrigsten Werten, die wahrscheinlich reinerem Material entsprechen, 1,86 gibt.

F. E. Wright fand als Brechungsindex für farblosen Evansit 1,485; der Brechungscoefficient der gefärbten Varietäten wich davon höchstens um 0,04 ab.

**Alabama.** Diese Probe erhielt ich durch Prof. Clarke von Herrn Ch. Catlett; als Fundort ist angegeben »from the coal seam just west of Columbiana, Alabama«. Das Mineral findet sich in Gesellschaft von Kohle und besitzt eine lichtgelbe Farbe und Glasglanz; es ist in kleinen Stücken durchsichtig, sehr spröde und zerbricht leicht in kleine Bruchstücke. Eine angenäherte Analyse diente zur Identifizierung des Minerals; die Phosphorsäure ergab sich als Differenz.

$Al_2O_3$	38,33
$CaO$	1,03
$MgO$	0,75
Glühverlust	38,19
$P_2O_5$	21,70 (Diff.)
	<hr/> 100,00

1) In Danas App. I, S. 95 steht irrtümlich der Wert 1,939.

## Literatur.

1864. D. Forbes, *Phil. Mag.* **28**, 344.  
 1883. A. S. Woodward, *Min. Mag.* **5**, 333. Ausz. diese Zeitschr. **9**, 524.  
 1893. H. G. Smith, *Proc. roy. Soc. N. S. W.* **27**, 382. Ausz. diese Zeitschr. **25**, 292.  
 1896. W. F. Petterd<sup>1)</sup>, *Cat. Min. Tasmania*.  
 1896. F. Kovář, *Abb. Böhm. Akad.* **15**, 4. Ausz. diese Zeitschr. **31**, 523.  
 1902. W. F. Petterd<sup>1)</sup>, *Papers and Proc. roy. Soc. Tasmania* 48—33.  
 1902. F. Kretschmer<sup>1)</sup>, *Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. Wien* **52**, 353—494. Ausz. diese Zeitschr. **40**, 542.  
 1903. W. Vernadsky<sup>1)</sup> und S. Popoff, *Centr. Min. Geol.* 331. Ausz. d. Ztschr. **41**, 646.

## 4. Turmalin von Elba.

Als ich eine Anzahl von Turmalinen aus San Diego County, Californien, analysierte, erschien es wünschenswert, auch den blaßroten Turmalin von Elba zu untersuchen. Die Analyse von Rammelsberg deutet darauf hin, dieser Turmalin könnte seiner Zusammensetzung nach wahrscheinlich nahe einem der Endproducte der isomorphen Mischungen liegen, welche das Mineral Turmalin bilden. Es wurde eine Anzahl solcher Krystalle von der Foote Mineral Company erworben, welche zu dem Mineral bemerkte: »Das gesamte Material wurde durch Tausch von Prof. Bombicci erhalten, der es vor vielen Jahren auf Elba gesammelt hat.« Die Krystalle wurden ausgelesen und in kleine Stücke zerschlagen. Jedes Stück wurde mit der Lupe geprüft; nur durchsichtiges, reines Material wurde ausgewählt. Dasselbe wurde mit kalter, verdünnter Flußsäure gewaschen, um etwa anhaftenden Albit, Glimmer usw. zu entfernen. Die schließlich gepulverte und analysierte Probe war rein. Die Dichte, bestimmt mittels Thoulet'scher Lösung, ist 3,04—3,05; das Mineral sank bei 3,043 und schwamm bei 3,050. Die sorgfältigst ausgeführte Analyse ergab:

$SiO_2$	37,89	0,632
$B_2O_3$	10,28	0,147
$Al_2O_3$	43,85	2,580
$Ti_2O_3$	0,04	0,002
$FeO$	0,11	0,003
$MnO$	0,11	0,003
$CaO$	0,07	0,003
$Na_2O$	2,43	0,079
$Li_2O$	1,66	0,111
$H_2O$	3,47	0,386
$F$	0,10	0,005
$MgO, K_2O$	—	—
	100,01	—
$-O=F$	0,04	—
	99,97	—

Die Verhältniszahlen geben die Wasserstoffatome, äquivalent den Metallen.

<sup>1)</sup> In diesen Abhandlungen wird nur das Vorkommen von Evansit erwähnt.

Verhältnis  $SiO_2 : B_2O_3 : \text{gesamt } H = 4,00 : 0,93 : 20,08$ .

Dieses Verhältnis stimmt sehr gut überein mit dem von Penfield vorgeschlagenen Verhältnis  $4 : 1 : 20$ . Die Resultate sollen später erörtert werden, gelegentlich einer Abhandlung über die Turmaline von Californien; vorerst beschränke ich mich auf die Mitteilung der Analysenresultate. Die Oxydationsstufe von Titan, Eisen und Mangan ist willkürlich angegeben.

### 5. Zinnwaldit von Alaska.

Das Vorkommen von Zinnwaldit mit Zinnerz und Topas in dem York-Gebiete, Alaska, wurde bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>. Die Resultate der Analyse, wozu anscheinend ziemlich reines Material diente, sind folgende:

	Analyse:	Verhältnis:	
$SiO_2$	46,80	0,775	775
$Al_2O_3$	24,50	0,240	243
$Fe_2O_3$	0,50	0,003	
$FeO$	6,35	0,088	
$MnO$	1,38	0,019	111
$CaO$	0,24	0,004	
$Na_2O$	1,73	0,033	
$K_2O$	9,20	0,098	131
$Li_2O$	3,73	0,124	
$H_2O$	0,88	0,098	
$F$	8,63	0,454	552
	<hr/> 103,94		
$-O=2F$	3,63		
	<hr/> 100,31		

Bei den Verhältnissen ist Natron und Kali zusammengefaßt. Der kleine Gehalt an Wasser ist als Hydroxyl aufgefaßt und zum Fluor gerechnet. Die empirische Formel gibt:



Der gesamte Sauerstoff ist nur ein klein wenig mehr als das Dreifache des Siliciums, indem  $O : Si = 3,06 : 1$  ist. Das Mineral ist daher als Metasilicat aufzufassen; man kann die Formel schreiben:



Nach der obigen Formel kann man die Analyse wohl für ein Metasilicat deuten.

1) Bull. 262 U. S. Geol. Survey 1905, 129.

### 6. Formen des Pisanit — eine Berichtigung.

In einer Abhandlung »über die Mineralien von Leona Heights, Alameda Co., Californien«<sup>1)</sup>, habe ich für den Pisanit  $(Fe, Cu)SO_4 \cdot 7H_2O$  eine Anzahl neuer Formen angegeben. Eine dieser Formen  $g\{\bar{2}05\}$  ist zu streichen, da sie auf einem Fehler beruht. Die als  $\{205\}$  beschriebene Form ist die Basis  $\{004\}$ .

Beobachtet	$\{\bar{2}05\}$	$\varphi = 90^\circ 3'$	$\varrho = 15^\circ 0'$
Berechnet	$\{004\}$	$\varphi = 90^\circ 0'$	$\varrho = 15^\circ 11'$

1) Bull. Dept. Geol. Univ. Cal. 1903, 3, 191—217. Diese Zeitschr. 1906, 41, 205.



## II. Notiz über Powellit und Molybdit.

Von

W. T. Schaller in Washington.

Übersetzt von B. Goßner.

1. **Powellit von Llano Co., Texas.** Die beschriebenen Handstücke, vom Barringer Hill, Texas, verdanke ich Herrn W. E. Hidden; es ist eine kleine Menge, welche im Januar 1907 gefunden wurde. Nach Herrn Hidden sind die Handstücke ähnlich denen, die er 1889 fand und als Molybdit ansah<sup>1)</sup>. Ich unternahm eine neue Untersuchung dieses Minerals, da ich vermutete, es möchte ein natürliches Vorkommen von Molybdäntrioxyd vorliegen, nachdem ich früher gezeigt hatte, daß der Molybdit ein wasserhaltiges Ferrimolybdat darstelle<sup>2)</sup>. Eine Analyse ergab jedoch, daß wir im Mineral vom Barringer Hill ein Calciummolybdat vor uns haben und daß es zum Powellit zu rechnen ist.

Das Mineral bildet lose Stücke, teilweise über 4 cm breit, begleitet von Molybdänit, den es überzieht und oft ganz vertritt. Powellit bildet tatsächlich eine Pseudomorphose nach dem Molybdänsulfid, wobei die blätterige Structur des letzteren oft erhalten bleibt. Das schmutzigweiß bis graue Material, manchmal braun gefleckt durch Eisenoxyd, bricht in kleine glänzende Schuppen, welche beim Reiben zwischen den Fingern zu einem perlmutterglänzenden Pulver zerbröckeln; das Pulver haftet an der Haut und ist in seinem Aussehen ähnlich einigen Varietäten von feinkörnigem Talk. Unter dem Mikroskope sieht man Doppelbrechung, aber keine Krystallumrisse. Die einzelnen Kryställchen sind sehr winzig, und die Stücke sind Aggregate sehr feiner Schuppen.

Zur Bestimmung der Dichte mittels des Pyknometers bei 25° dienten ca. 0,8 g der gepulverten Probe. Der erhaltene Wert ist 4,153 oder, corrigiert mit Rücksicht auf Verunreinigungen, wie unten beschrieben ist, 4,23. Hidden<sup>1)</sup> fand die Zahl 4,004, was andeuten würde, daß diese Probe stärker verunreinigt war.

1) Am. Journ. Sci. 1889, 38, 485. Ausz. diese Zeitschr. 1891, 19, 93.

2) Diese Zeitschr. 1907, 43, 334.

Das Mineral löst sich leicht in Salzsäure. Die Analyse ergab folgende Resultate. Eine qualitative Prüfung ergab kein Wolframoxyd. Das Mineral schmilzt schwer und gibt im geschlossenen Rohre höchstens eine Spur Wasser.

<i>CaO</i>	27,46
<i>MoO<sub>3</sub></i>	67,90
Gehverl <sup>st</sup>	2,33
<i>MoS<sub>2</sub></i>	1,50
<i>SiO<sub>2</sub></i>	0,88
	<hr/> 100,07

$CaO : MoO_3 = 1 : 0,96$ , entsprechend der Formel  $CaMoO_4$ .

Ein ähnliches Vorkommen von Powellit stellt wahrscheinlich das Mineral vor, das neuerdings<sup>1)</sup> als möglicherweise natürliches Vorkommen von  $MoO_3$  beschrieben wurde. Das Mineral unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften vom wasserhaltigen Ferrimolybdat. Es bildet ein weißliches oder grauliches Umwandlungsproduct von Molybdänglanz, den es oft überzieht und nach dem es Pseudomorphosen bildet. Der Glanz ist perlmuttartig; das Mineral ist durchsichtig, schmilzt schwer zu einer grauen Schlacke, löst sich in Salpetersäure und enthält weder Eisen noch Wasser. Für eine Analyse war das Material zu wenig.

**2. Powellit aus Nye Co., Nevada.** Dieses Mineral verdanke ich Herrn L. Hess, von der U. S. Geological Survey; die Stücke hatte ihm Herr O. Byor aus Columbia, Nevada, gesandt. Der Fundort liegt zwei Meilen südlich von den Oak Springs, Nye Co., Nevada.

Der Powellit findet sich als eine 1,5 cm dicke Spaltenausfüllung in einer weichen, erdigen Masse, welche ein umgewandeltes Gestein darzustellen scheint. In diesem Gestein trifft man gelegentlich unregelmäßige Massen von Powellit an, welche bisweilen mehrere Centimeter dick sind. Das Mineral ist matt, von grauer Farbe und findet sich in schuppigen Massen, die oft verbogen und gedreht in verschiedenen Richtungen sind.

Eingebettet in diese Powellitader und auch in kleinen Massen und Adern im veränderten Muttergestein findet man grauen bis weißen Scheelit; er läßt eine gute Spaltbarkeit erkennen und besitzt lebhaften Glas- bis Diamantglanz, oft auch entschieden fettartiges Aussehen. Das Zusammenkommen von Scheelit mit Powellit erschien zunächst als etwas ganz ungewöhnliches; andere Handstücke zeigten jedoch, daß der Powellit, ebenso wie in Texas, eine secundäre Bildung darstellt; er ist in situ aus Molybdänglanz entstanden und bildet tatsächlich Pseudomorphosen nach Schwefel-

<sup>1)</sup> G. Gagarin, Molybdit von dem Ilmengebirge, Bull. Acad. Imp., St. Pétersbourg 1907, 6. Reihe, 287—288.

molybdän. Einige andere Stücke ließen die verschiedenen Stufen der Umwandlung sehr wohl erkennen; die Menge des unveränderten Molybdänglanzes schwankt ganz bedeutend, von beträchtlichen noch vorhandenen Mengen bis zu fast vollständiger Abwesenheit. Das Zusammenvorkommen von Molybdänglanz und Scheelit ist wohl bekannt; wenn sich Molybdänglanz in Powellit umwandelt, so ist die Paragenese Powellit-Scheelit selbstverständlich. Die Agentien, welche Molybdänsulfid in Calciummolybdat umwandeln, sind offenbar ohne Einwirkung auf den Scheelit. Der pseudomorphose Charakter des Powellit bedingt auch sein Vorkommen in schuppigen Massen; die Structur des ursprünglichen Schwefelmolybdäns blieb erhalten. An einigen Stücken, besonders an solchen, welche noch eine beträchtliche Menge Molybdänglanz aufweisen, hat der Powellit oft eine rötliche Farbe infolge von Eisenflecken.

Den trüben grauen Powellit kann man leicht mit der Hand von dem fettglänzenden Scheelit trennen; eine so ausgelesene Probe wurde analysiert. Ein Dünnschliff ließ unter dem Mikroskope etwas Quarz, Hämatit und Limonit als Verunreinigungen erkennen.

Die Dichte des Minerals wurde an sechs Gr. durch Wägen in einem Proberohre in Wasser bestimmt. Der erhaltene Wert ist 4,026 oder corrigiert 4,24. Die Analyse ergab die folgenden Resultate. Die Spuren Wolframoxyd rühren wahrscheinlich von beigemengtem Scheelit her.

<i>CaO</i>	26,44
<i>MoO<sub>3</sub></i>	62,43
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,47
Glühverlust	2,69
<i>SiO<sub>2</sub></i>	6,80
<i>WO<sub>3</sub></i>	Spuren
	99,53

Der in Salzsäure unlösliche Teil erwies sich bei der Prüfung mit Flußsäure fast ganz als Kieselsäure.

$CaO : MoO_3 = 1 : 0,92$ , entsprechend  $CaMoO_4$ .

**3. Dichte des Powellit.** Die Probe von Texas gab den Wert 4,153. Diese Zahl ist corrigiert auf Grund der folgenden Zusammensetzung der Probe:

Kieselsäure, Dichte 2,65	0,88
Wasser, Dichte 1	2,33
Molybdänglanz, Dichte 4,7	4,50
Powellit	95,29
	<hr/> 100,00

Die Anwesenheit von Wasser als solchem ist natürlich eine Annahme und der berechnete Wert 4,23 unsicher in Abhängigkeit von den gemachten Annahmen.

Powellit von Nevada gab den Wert 4,026. Nach der Analyse ist die Zusammensetzung der Probe

Kieselsäure, Dichte 2,65	6,80
Wasser, Dichte 1	2,69
Eisenoxyd, Dichte 3	1,17
Powellit	89,34
	<hr/> 100,00

Der berechnete Wert 4,24 ist natürlich wiederum abhängig von bestimmten Annahmen.

Nachdem Powellit und Scheelit ohne Zweifel isomorph sind, so sind wir zur Annahme berechtigt, daß sie nahezu das gleiche Molekularvolumen besitzen. Nimmt man die Molekularvolumina als identisch an und für Scheelit die Dichte 6,14, so wird der Wert für die Dichte des Powellit gleich dem von Melville<sup>1)</sup> berechneten Werte 4,267.

Nachdem alle früheren Analysen von Powellit die Anwesenheit von Wolframoxyd ergaben, so sind die angegebenen Werte für die Dichte alle zu hoch für das reine Calciummolybdat. Die beiden von mir erhaltenen Zahlen sind zwar unsicher, insofern als sie auf einige Annahmen bei der Correctur basiert sind, sie stimmen aber so gut überein sowohl unter sich als auch mit dem berechneten Werte, daß das Mittel aus den drei Zahlen (4,24, 4,23, 4,27), nämlich 4,25, als dem wahren Werte für die Dichte des reinen Calciummolybdats sehr nahe kommend zu betrachten ist.

**4. Ein neues Vorkommen von Molybdit.** Eine Molybditprobe von Hortense, Colorado, verdanke ich Herrn F. L. Hess. Das gelbe Mineral bildet Klumpen, von denen einige über 2 cm im Durchmesser haben. Begleiter sind Molybdänglanz, Quarz und Glimmer. Das Aussehen ist erdig; unter dem Mikroskope war die krystallinische Structur zu erkennen, mit den charakteristischen optischen Eigenschaften des Molybdits, wie ich sie früher beschrieben habe. Es wurde eine möglichst reine Probe ausgesucht; sie enthielt jedoch noch beträchtliche Mengen unlöslicher Bestandteile. Das Pulver backte im Proberohre zusammen und enthielt wahrscheinlich etwas hygroskopisches Wasser. Der Wassergehalt wurde auch für den Molybdit zu hoch gefunden. Unten folgt die Gesamtanalyse (I.), die Analyse nach Abzug der unlöslichen Bestandteile und auf 100% umgerechnet (II.) und die für die Formel  $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$  berechneten Werte (III).

	I.	II.	III.
$H_2O$	45,87	20,19	18,57
$Fe_2O_3$	15,95	20,30	22,01
$MoO_3$	46,77	59,51	59,42
$MoS_2$	5,50	—	—
$SiO_2$	16,51	—	—
	<hr/> 100,60	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

1) Am. Journ. Sci. 1891, 41, 438. Diese Zeitschr. 22, 317.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde im offenen Tiegel geröstet, um  $MoS_2$  in  $MoO_3$  überzuführen, und dann gewogen. Das Molybdänoxyd wurde in Salzsäure gelöst; es blieb Kieselsäure zurück, welche mit Flußsäure auf Reinheit geprüft wurde. Das Wasser wurde nach zwei Methoden bestimmt, durch Glühverlust und durch directe Wägung. Beim Erhitzen des Minerals auf  $440^\circ$  im Glasrohre und trockenen Luftstrome im Toluolbade war das Gewicht des gewogenen Wassers (a) größer als der Verlust bei  $440^\circ$  im offenen Tiegel im Toluolbade (b). Die Resultate sind:

	Abgegeben bei $440^\circ$	bei $200^\circ$	Zusammen:
(a)	43,77	2,23	46,00
(b)	44,39	4,34	48,73

In der früheren Abhandlung über die Zusammensetzung des Molybdits fand ich, daß bei  $440^\circ$  sechs Moleküle von den  $7\frac{1}{2}$  Molekülen weggehen. Nach den jetzigen Versuchen scheint dies nicht notwendig der richtige Betrag zu sein; die Temperatur, bei der verschiedene Teile des gesamten Wassergehaltes weggehen, ist noch zu bestimmen.

Die Dichte der gepulverten Probe wurde mit dem Pyknometer bestimmt unter Verwendung von 3 g Substanz. Der erhaltene Wert ist 3,026. Diese Zahl wurde corrigiert auf Grund der Zusammensetzung:

Molybdänglanz, Dichte 4,7	5,50
Kieselsäure, Dichte 2,65	46,54
Molybdit	77,99
	<hr/> 400,00

Der corrigierte Wert ist 2,99, wobei jedoch der Feuchtigkeitsgehalt nicht berücksichtigt wurde.

Es wurde versucht, annähernd die Löslichkeit des Molybdits in Wasser zu bestimmen. Drei Gramm Substanz wurden einen Tag mit 760 ccm  $H_2O$  bei ca.  $25^\circ$  mit destilliertem Wasser gerührt; dann wurde wiederholt filtriert. Das schließliche Filtrat zeigte sehr schwache wolkige Trübung. Es wurde in Platin eingedampft; der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und Eisen als Hydroxyd gefällt und gewogen. Die 760 ccm Wasser enthielten 0,0054 g  $Fe_2O_3$ . Unter der Voraussetzung, daß dieses alles aus dem Minerale stammt, berechnet sich die Löslichkeit des Molybdit in Wasser annähernd zu 1 : 33000; das Mineral ist also ziemlich unlöslich.

Fortgesetzte Versuche, das krystallisierte Mineral  $Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$  durch Erhitzen von amorphem gefälltem Ferrimolybdat auf hohe Temperaturen im geschlossenen Rohre darzustellen, blieben ohne jeden Erfolg, weswegen ich einstweilen diese Versuche aufgegeben habe.

### III. Mineralogische Notizen.

Von

C. Palache in Cambridge, Mass.

Übersetzt von B. Goßner.

(Mit 7 Textfiguren.)

---

#### Notiz über die Krystallform des Chalmersit.

Die erste Beschreibung des Chalmersit von Hussak<sup>1)</sup> bringt nur wenige Daten hinsichtlich der krystallographischen Ausbildung des Minerals. Die vorliegende Notiz ist das Resultat der Untersuchung von fünf wohlausgebildeten Krystallen von einem Handstücke aus der Harvard Mineral Collection, das von dem ursprünglichen Fundorte, der Morro Velho-Grube, stammt.

Die untersuchten Krystalle und alle jene, die an dem Handstücke zu sehen waren, stellten keine Zwillinge dar, im Gegensatze zum Material von Hussak, der die Krystalle als gewöhnlich verzwillingt oder mehrfach verwachsen beschreibt. Es sind dünne Prismen; der größte Krystall ist 2 mm lang und 0,5 mm dick und an beiden Enden ausgebildet. Die kleineren Krystalle zeigen nur eine Endigung. Abgesehen von einer groben Streifung des Brachypinakoids, welche von der oscillierenden Combination mit einem Prisma herrührt, sind die Krystallflächen eben und glänzend und liefern trotz ihrer geringen Größe ausgezeichnete Messungen.

Die beobachteten Formen sind:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $l\{130\}$ ,  $f\{012\}$ ,  $g\{011\}$ ,  $d\{021\}$ ,  $y\{103\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $o\{236\}$ ,  $r\{233\}$ ,  $s\{263\}$ ,  $t\{136\}$ ,  $u\{1.9.12\}$ .

In der Prismenzone herrschen die Formen  $b$  und  $l$  vor, wodurch oft ein etwas tafeliger Habitus entsteht. Sie sind gestreift und weniger glänzend als die immer vorhandenen schmalen Flächen von  $m$ . Das Pinakoid  $a$ , nur an einem Krystalle nicht beobachtet, gibt ziemlich schlechte Reflexe.

---

1) E. Hussak, über Chalmersit usw., Centralbl. f. Min. 1902, 69. Ausz. diese Zeitschr. 40, 414.

Unter den Endflächen herrscht das Brachydoma  $g$  und die Pyramide  $p$  vor. Die Basis  $c$  fand sich zwar an allen Krystallen, breit jedoch nur an einem. Die Domen  $f$  und  $y$  und die Pyramiden  $o$  und  $r$  wurden an mehreren Krystallen in winzigen Flächen beobachtet; sie treten ganz zurück gegenüber den vorher genannten Formen;  $d$ ,  $t$  und  $u$  wurden nur einmal an dem gleichen Krystalle wahrgenommen.

Die beobachteten Combinationen sind:

1)  $c$ ,  $b$ ,  $a$ ,  $m$ ,  $l$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $p$ ,  $s$ ; an beiden Enden ausgebildet (Fig. 1).

2)  $c$ ,  $b$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $g$ ,  $p$ ,  $s$ . Gewöhnlichster Typus am Handstücke (Fig. 2).

Fig. 1.

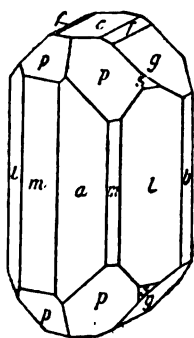


Fig. 2.

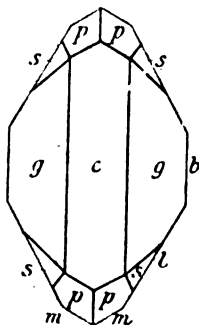
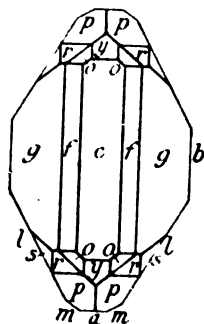


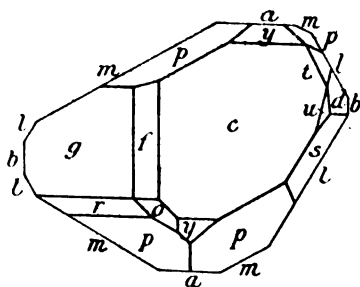
Fig. 3.



3)  $c$ ,  $b$ ,  $a$ ,  $m$ ,  $l$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $y$ ,  $p$ ,  $o$ ,  $r$ ,  $s$ . Zwei gemessene Krystalle (Fig. 3).

4)  $c$ ,  $b$ ,  $a$ ,  $m$ ,  $l$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $d$ ,  $y$ ,  $p$ ,  $o$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ , Fig. 4, ungefähr der natürlichen Ausbildungsweise entsprechend gezeichnet.

Fig. 4.



Die etwas complicierten Symbole der Pyramiden sind gestützt durch übereinstimmende Messungen und durch die einfachen und normalen zonalen Beziehungen, die zwischen ihnen bestehen. Die Wahl der Pyramide  $r$  als Grundform würde die Symbole der Pyramiden etwas vereinfachen, aber dann wäre kein primäres Prisma vorhanden und die Beziehung zum Chalkosin wäre verdunkelt.

Die auf S. 16 folgende Tabelle enthält die berechneten und gemessenen Werte der Winkel mit Angabe der Schwankungen (in Minuten bei jeder Form); die Messungen wurden am zweikreisigen Goniometer vorgenommen.

Das Axenverhältnis wurde aus den Messungen der fünfzig besten Flächen von zwölf Formen an fünf Krystallen berechnet. Die Mittelwerte

	Berechnet:				Beobachtet:				Grenzen in Minuten:			
	$\varphi$		$\varrho$		$\varphi$		$\varrho$		$\varphi$	$\varrho$		
$c\{004\}$	00	0'	00	0'	00	0'	00	0'	—	—	5	gut
$b\{040\}$	0	0	90	0	0	0	90	0	0' bis + 7'	—	8	schön
$a\{400\}$	90	0	90	0	89	57	90	0	— 27 bis + 7	—	8	schön
$m\{410\}$	60	42	90	0	60	42	90	0	— 5 bis + 5	—	10	gut
$l\{430\}$	30	42	90	0	30	44	90	0	— 9 bis + 9	—	6	schlecht
$f\{042\}$	0	0	25	43	0	2	25	36	0 bis + 12	— 23' bis + 14'	3	schön
$g\{044\}$	0	0	43	56	0	0	43	55	0 bis + 7	— 2 bis + 3	7	gut
$d\{024\}$	0	0	62	34	0	44	62	40	—	—	4	schön
$y\{103\}$	90	0	29	47	90	0	29	47	0 bis + 12	— 5 bis + 5	6	gut
$p\{441\}$	60	42	62	43	60	40	62	43	— 5 bis + 6	— 3 bis + 3	42	sehr gut
$o\{236\}$	49	20	36	29	49	49	36	33	— 14 bis + 12	— 4 bis + 7	7	schön
$r\{233\}$	49	20	55	56	49	24	55	57	— 7 bis + 7	— 6 bis + 8	6	schön
$s\{263\}$	30	42	65	54	30	44	65	54	— 8 bis + 9	— 9 bis + 7	9	gut
$t\{436\}$	30	42	29	8	29	20	29	42	—	—	4	schön
$u\{4.9.12\}$	40	59	36	22	44	42	36	30	—	—	4	gut

der nahe übereinstimmenden Resultate weichen nur wenig ab vom Axenverhältnisse, das E. Hussak angibt.

$$a : b : c = 0,5725 : 4 : 0,9637 \text{ Palache,} \\ 0,5734 : 4 : 0,9649 \text{ Hussak.}$$

Die aus diesem Axenverhältnisse berechneten Winkelwerte in der Form der Winkeltabellen von Goldschmidt sind in der obigen Tabelle enthalten.

Wie Hussak erwähnt, steht der Chalmersit in naher Beziehung nach Zusammensetzung und Krystallform zur Chalkosingruppe. Wenn wir in diese Gruppe noch den Pyrrhotin einschließen, der nach den neueren magnetischen Untersuchungen von Kaiser<sup>4)</sup> rhombisch und pseudohexagonal durch Verzwillingung ist und wenn wir sein Axenverhältnis aus dem Winkel der Pyramide  $\{20\bar{2}4\}$  berechnen und dabei den von Seligmann beobachteten Wert als den zuverlässigsten zugrunde legen, so lassen sich die Beziehungen der Gruppe durch folgende Tabelle wiedergeben:

		$a : b : c$
Chalkosin	$Cu_2S$	0,5822 : 4 : 0,9704
Stromeyerit	$(Ag, Cu)_2S$	0,5822 : 4 : 0,9668
Sternbergit	$Ag_2S.Fe_4S_6$	0,5832 : 4 : 0,8394
Chalmersit	$Cu_2S.Fe_6S_7$	0,5725 : 4 : 0,9637
Pyrrhotin	$Fe_nS_{n+1}$	0,5760 : 4 : 0,9524

Die Berechtigung, den Pyrrhotin in die Chalkosingruppe zu stellen, was bereits Streng und andere vermuteten, und was durch die Entdeckung des intermediären Chalmersit bestätigt wird, scheint nicht mehr

4) E. Kaiser, die Krystallformen des Magnetkies, Centralbl. für Mineralogie 1906, 264.



fraglich zu sein, nachdem die rhombische Natur des Pyrrhotins erkannt ist. Der abweichende Wert für die *c*-Axe beim Sternbergit läßt die nochmalige kristallographische Untersuchung dieses Minerals als notwendig erscheinen.

### Phenakit als Umwandlungsproduct des Danalith von Gloucester, Mass.

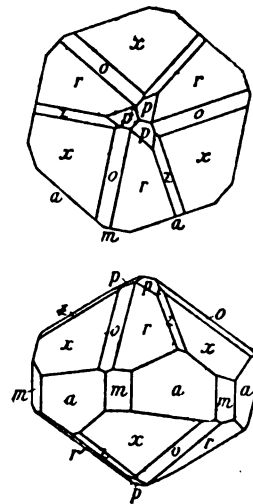
1903 fand man eine reichliche Menge Danalith in kleinen Körnern und Massen bis zu 8 cm Durchmesser in einem kleinen aufgeschlossenen Steinbruche in Granit an der Bahnlinie, ungefähr in der Mitte zwischen Gloucester und Rockport, Mass. An einigen der größeren Massen des blaß- bis dunkelroten Danalith sieht man deutliche Anzeichen von oktaëdrischen Flächen. Sie sind meist ganz unregelmäßig und stark gespalten und weisen auf beginnende Zersetzung hin. In einem Falle war der größere Teil einer solchen Masse vollständig verändert; das entstandene Product ließ erkennen, daß alle wesentlichen Bestandteile des Danalith im Hohlraume zurückblieben.

Es sei daran erinnert, daß Danalith ein Silikat von Beryllium, Eisen, Mangan und Zink mit einem Gehalte an Schwefel ist. Die Zersetzungsproducte in diesem Hohlraume umfassen Phenakit, Zinkblende, Pyrit, manganhaltigen Siderit, Hämatit, Quarz, Chlorit, Albit und Kaolin. Der bruchstückartige Zustand der Aushöhlung machte eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses der ursprünglichen chemischen Bestandteile unmöglich. Aber ohne Zweifel stellt in qualitativer Hinsicht Phenakit den Berylliumgehalt des Danalith dar, Zinkblende und Pyrit den Gehalt an Schwefel, Zink und z. T. an Eisen, Siderit und Hämatit den Mangan- und teilweisen Eisengehalt; der Quarz entspricht der freigemachten Kieselsäure. Der Chlorit rührt wahrscheinlich von Biotit her, Albit und Kaolin vom Feldspat im Granit.

Nachdem diese Paragenesis für den Phenakit neu ist und außerdem nur wenige Vorkommen dieses Minerals in Neuengland bekannt sind, so erschien es lohnend, die folgenden Tatsachen über die mineralischen Einschlüsse dieses kleinen Hohlraumes mitzuteilen.

**Phenakit.** Der Phenakit besteht aus scharf ausgebildeten gelblichweißen Krystallen, von kurzprismatischem oder linsenähnlichem Habitus, festgewachsen auf dem Quarz der Wände des Hohlraumes oder lose und ganz eingebettet in Siderit. Die Krystalle messen bis 5 mm im größten Durchmesser. Die Ausbildung ist ausreichend gut für die Messung, obgleich die Flächen eingedrückt und etwas matt sind. Es

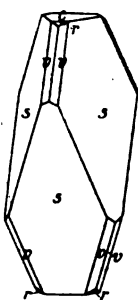
Fig. 5.



wurden folgende Formen beobachtet:  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $a\{11\bar{2}0\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $z\{01\bar{1}1\}$ ,  $p\{1\bar{1}23\}$ ,  $o\{4\bar{2}\bar{2}3\}$  und  $x\{13\bar{2}2\}$ . In Fig. 5 ist die herrschende Ausbildungsweise dargestellt; sie ist ähnlich der des Phenakit von Florissant, Col., den Penfield beschrieben hat. An vielen Krystallen jedoch traten die Prismenflächen stark zurück und fehlten oft ganz, wobei dann ein linsenförmiger Habitus entstand. Die Krystalle sind gewöhnlich so mit einer Seite festgewachsen, daß beide Enden zu sehen sind. Die Prismenflächen sind glänzend und geben gute Reflexe; die beiden herrschenden Endformen,  $r$  und  $x$ , reflectieren ebenfalls gut. Flächen, nahe der Mitte des Krystalles, sind jedoch uneben und scheinen angeätzt zu sein; die Flächen des Rhomboëders  $p$  sind deswegen gewöhnlich nicht scharf, wie in der Figur, sondern erscheinen gerundet und unregelmäßig facettiert. Neue Formen wurden nicht beobachtet, weswegen die Messungen nicht angeführt sind.

**Siderit.** Siderit ist das vorherrschende Mineral in dem Hohlraume. Er ist durchsichtig, von blaßbrauner bis rötlicher Farbe auf frischen Bruchflächen; die natürlichen Flächen sind irisierend und metallisch getrübt. Die größeren Körner am Rande der Aushöhlung erreichen einen Durchmesser von 3 cm und zeigen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit. Der größte Teil des Siderits bildet zellige Aggregate deutlicher, aber gerundeter Krystalle von zweierlei Entstehungsstufen. Die älteren Krystalle sind größer, dunkler gefärbt und stark corrodirt; die späteren Bildungen sind kleiner und besitzen blaßrote Farbe und zum Teil noch lebhaft glänzende Flächen. Man

Fig. 6.



konnte sie messen und an ihnen die Formen  $c\{0004\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $s\{05\bar{5}1\}$  und  $v\{21\bar{3}1\}$  feststellen. Die Fig. 6 gibt ungefähr die Größenverhältnisse eines großen Teiles dieser später gebildeten Krystalle wieder; sie sind gewöhnlich mit den Seiten auf den älteren Krystallen festgewachsen und an beiden Enden ausgebildet. Andere Krystalle zeigen eine breitere Basis und eine relativ größere Ausbildung der Form  $v$ , bei mehr gleichmäßiger Entwicklung nach den einzelnen Richtungen; dies ist anscheinend auch der Habitus der älteren Krystallgeneration. Im Anschlusse an Schallers Untersuchung<sup>1)</sup> des Siderit, in

welcher er die Genauigkeit des angenommenen Axenverhältnisses discutirt, wurden einige Spaltungsrhomboëder mit glänzenden, einfachen Reflexbildern gemessen. Der Winkel  $(10\bar{1}1):(1101)$  war genau  $73^\circ$  (Mittel aus sechs Messungen), was zum angenommenen Werte stimmt. Es ist natürlich zu berücksichtigen, daß der hohe Mangangehalt dieses Siderit den Vergleich mit Schallers Messungen an reinem Siderit beeinträchtigen kann; nach Dana sind jedoch die Fundamentalwinkel von Siderit

<sup>1)</sup> Siderit und Baryt von Maryland. Am. Journ. Sci. 1906, 21, 364.

und Rhodochrosit identisch; Ersatz von Eisen durch Mangan berührt also den Winkelwert wenig.

**Zinkblende.** Sie findet sich nur sparsam in lichtgelben, durchscheinenden Körnern und unvollständigen Krystallen, zu bruchstückartig, um Messungen zu ermöglichen.

**Pyrit.** Pyrit findet sich nur in ganz geringen Mengen. Die Krystalle zeigen Würfel und Oktaëder und sitzen auf Siderit. Diese außerordentlich kleinen, etwas matten Krystalle zeigen unter dem Mikroskope ein ganz ungewöhnliches Aussehen. Die Würfelflächen eines jeden Krystalles sind durch Rinnen in vier gleiche Felder geteilt; diese Rinnen gehen von einer leichten Erhöhung in der Mitte einer jeden Fläche zur Mitte einer jeden Kante. Das Aussehen deutet auf Durchdringung durch Zwillingsbildung hin; doch ließ sich dies durch Messungen nicht beweisen.

**Quarz.** Der Quarz findet sich in zweierlei Typen: 1) einfache Combinationen,  $m$ ,  $r$ ,  $z$ , mit matten Flächen, aufgewachsen auf den Quarz der Wände; 2) vollständige Krystalle oder Bruchstücke, eingebettet in Siderit. Der zweite Typus ist glasig und enthält Chloriteinschlüsse.

Der Habitus ist prismatisch; die Krystalle sind oft stark gedreht und zeigen reiche Combination; an zwei Krystallen wurden die folgenden Formen beobachtet:

$$\begin{array}{llll}
 \{70\bar{7}3\} & = \{17.\bar{4}.\bar{4}\} & \{70\bar{7}4\} & = \{15.\bar{6}.\bar{6}\} \\
 m\{40\bar{1}0\} = \{211\} & & T\{40.0.\bar{4}0.\bar{4}\} & = \{21.\bar{9}.\bar{9}\} \\
 & \{23.0.\bar{2}3.7\} = \{53.\bar{4}\bar{6}.\bar{4}\bar{6}\} & s\{11\bar{2}1\} & = \{41\bar{2}\} \\
 r\{40\bar{1}4\} = \{100\} & & \xi\{11\bar{2}2\} & = \{52\bar{1}\} \\
 & \{15.0.\bar{4}5.4\} = \{34.\bar{4}\bar{4}.\bar{4}\bar{4}\} & \xi, \{2\bar{4}\bar{4}2\} & = \{5\bar{1}2\} \\
 z\{04\bar{1}1\} = \{22\bar{1}\} & & t\{32\bar{5}3\} & = \{11.2.\bar{4}\} \\
 & \Gamma\{40\bar{1}1\} & = \{3\bar{4}\bar{4}\} & e\{15\bar{6}1\} = \{8.5.\bar{4}0\} \\
 i\{50\bar{5}3\} = \{13.\bar{2}.\bar{2}\} & & & \{23\bar{5}2\} = \{3.1.\bar{2}\} \\
 & \zeta\{60\bar{6}1\} & = \{13.\bar{5}.\bar{5}\} & 
 \end{array}$$

Die Formen  $t$ ,  $\xi$  und  $\xi$ , welche fast an jedem untersuchten Krystalle sich fanden, scheinen für dieses Vorkommen charakteristisch zu sein. Die positiven Rhomboëder wechseln in verschiedenen Verticalzonen bei demselben Krystalle, sie besitzen jedoch scharf ausgeprägte Flächen mit guten Reflexen. Die Prismenflächen sind fast ganz ersetzt durch die steileren Rhomboëder.

**Albit.** Wo der Feldspat des Granit die Wand des Hohlraumes erreicht, ist er überzogen mit einer parallelen Gruppe von wasserklaren Albitkrystallen. Es sind durchwegs Albitzwillinge, die in fast allen Fällen aus einem einzelnen Paare von Individuen bestehen. Die beobachteten Formen sind:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $M\{1\bar{1}0\}$ ,  $f\{130\}$ ,  $z\{1\bar{3}0\}$ ,  $x\{101\}$ ,  $n\{021\}$ ,  $o\{1\bar{1}1\}$ ,  $\delta\{1\bar{1}2\}$ .

**Hämatit.** Hämatit findet man gelegentlich in glänzenden Schuppen oder Flittern, aber häufiger als rotes Pigment, die Oberfläche des Quarzes färbend oder gemengt mit dem Kaolin, der alle Mineralien im Hohlraume überzieht.

**Chlorit.** Grüne Chloritkrystalle von tafeligem Habitus, mit annähernd hexagonalem Habitus und gerundeten Kanten findet man auf Quarz und Feldspat.

**Kaolin.** Er bildet einen dünnen Überzug an den verschiedenen eben beschriebenen Mineralien. Er erscheint unter dem Mikroskope feinschuppig. Der Kaolin haftet leicht; nach seiner Entfernung erscheint die darunter liegende Fläche glänzend und frisch.

### Zoisitkrystalle von Chester, Mass.

Die zu beschreibenden Zoisitkrystalle fand vor einigen Jahren Herr E. L. Cowles aus Chester; ihm verdanke ich das Material für die Untersuchung und Angaben über das Vorkommen.

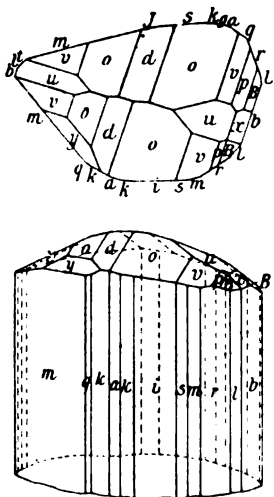
Nach Herrn Cawles stammt der Zoisit aus einem zwei bis fünf Fuß mächtigen Gange, ungefähr drei Meilen unterhalb Chester, d. h. abwärts im Tale des Westfield River. Das Vorkommen befindet sich in der Stadt Chester und ist verschieden von dem wohlbekannten Vorkommen von Huntington.

Das Gestein, in dem der Zoisit sich findet, besteht aus einem Aggregate von Tremolitnadeln und Prismen und farblosem bis rötlichem Diopsid

in dicken prismatischen Krystallen. Stellenweise machen diese Mineralien ausschließlich das Gestein aus; dann sind sie wieder durch körnigen Kalk verkittet, so daß es den Anschein hat, als sei das Ganze ein metamorphosierter Kalkstein. Der Zoisit ist auf jene Partien des Gesteines beschränkt, welche einst offene Hohlräume gewesen zu sein scheinen, in welche die Zoisitkrystalle, ebenso wie Diopsid und Tremolit, hineinragten. Die Hohlräume wurden nachher ausgefüllt, zum Teil mit Quarz, in dem viele Krystalle eingebettet sind, zum Teil mit grobkörnigem Calcit. Mit Salzsäure wurden hieraus die gemessenen Krystalle gewonnen. Unregelmäßige Flecke von glanzlosem körnigem Graphit findet man spärlich.

Die Zoisitkrystalle bilden lange Prismen (bis zu 3 cm) mit linsenähnlichem Querschnitte; der größte Durchmesser ist ca. 4,5 cm. Die Prismen sind tief gestreift in

Fig. 7.



der Richtung der Verlängerung und lassen gewöhnlich eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel dem seitlichen Pinakoid erkennen, das die scharfe Kante des lenticulären Prismenquerschnittes abstumpft. Sie sind farblos, teilweise durchsichtig und glasig, aber vorwiegend opak und milchigweiß infolge zahlreicher Risse und Quersfugen, welche sie in verschiedenen Richtungen durchsetzen.

Tabelle der Formen und Winkel (gemessen an  
sieben Krystallen).

Symbol	Berechnet		Mittel beobachtet		Grenzen in Minuten				Flächen- Nr.	Krystall- Nr.	
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$					
$b\{010\}$	00 0'	900 0'	00 0'	900 0'	+10'	—	—	—	8	7	gut
$a\{100\}$	90 0	90 0	89 56	90 0	+ 0	-12'	—	—	7	5	gut
$k\{310\}$	78 20	90 0	78 24	90 0	+30	-15	—	—	10	6	schön
$q\{210\}$	72 47	90 0	72 30	90 0	—	-44	—	—	8	5	schön
$n\{330\}$	69 36	90 0	69 54	90 0	+29	—	—	—	2	2	schlecht
$s\{330\}$	67 33	90 0	67 45	90 0	+16	—	—	—	5	4	schlecht
$m\{110\}$	58 13	90 0	58 16	90 0	+26	-6	—	—	16	7	gut
$r\{120\}$	38 54	90 0	39 16	90 0	+68	-47	—	—	4	8	schlecht
$l\{130\}$	28 17	90 0	28 15	90 0	+ 5	- 9	—	—	5	4	gut
$l\{140\}$	24 58	90 0	22 2	90 0	+25	- 9	—	—	9	5	gut
$u\{031\}$	0 0 34 26	0 0 34 26	0 0 34 32	0 0 34 32	—	—	+22'	-12'	4	3	schön
$x\{044\}$	0 0 53 54	0 0 53 54	0 0 53 50	0 0 53 50	—	—	—	—	4	1	schlecht
$d\{104\}$	90 0 28 57	90 0 28 57	90 2 28 57	90 2 28 57	+28	-43	+11	-22	5	4	schlecht
$o\{114\}$	58 13 23 4	58 8 33 8	58 8 33 8	58 8 33 8	+27	-44	+31	- 4	11	5	gut
$v\{121\}$	38 54 41 23	38 48 41 34	38 48 41 34	38 48 41 34	+11	-21	+37	- 5	11	6	gut
$p\{131\}$	28 17 49 26	28 16 49 35	28 16 49 35	28 16 49 35	+15	-19	+22	-12	10	6	gut
Neue Formen, sichergestellt.											
$g\{510\}$	820 57' 900 0'	830 8' 900 0'	830 8' 900 0'	830 8' 900 0'	+25	- 2	—	—	2	1	schlecht
$h\{410\}$	84 12 90 0	84 4 90 0	84 4 90 0	84 4 90 0	+27	-28	—	—	5	2	schlecht
$i\{950\}$	74 0 90 0	70 55 90 0	70 55 90 0	70 55 90 0	—	- 9	—	—	2	1	schön
$j\{540\}$	63 38 90 0	62 27 90 0	62 27 90 0	62 27 90 0	+14	-38	—	—	3	1	schlecht
$y\{221\}$	58 13 52 28	58 12 52 28	58 12 52 28	58 12 52 28	+19	-12	+ 2	-1	4	4	gut
$A\{212\}$	72 47 30 5	74 14 30 26	74 14 30 26	74 14 30 26	—	-105	+26	—	2	2	schön
$B\{444\}$	24 58 55 56	24 38 56 18	24 38 56 18	24 38 56 18	—	—	—	—	1	1	schön
Zweifelhafte und vicinale Formen.											
$\{720\}$	750 58' 900 0'	790 47' 900 0'	790 47' 900 0'	790 47' 900 0'	+ 13	-28	—	—	4	4	schlecht
$\{11.4.0\}$	77 18 90 0	77 20 90 0	77 20 90 0	77 20 90 0	+ 21	-47	—	—	2	2	schlecht
$\{940\}$	74 24 90 0	74 34 90 0	74 34 90 0	74 34 90 0	+ 29	—	—	—	3	2	schlecht
$\{470\}$	42 41 90 0	42 41 90 0	42 41 90 0	42 41 90 0	+ 16	-47	—	—	2	2	schlecht
$\{451\}$	17 53 60 58	16 37 62 15	16 37 62 15	16 37 62 15	—	—	—	—	1	1	schlecht
$\{484\}$	38 54 73 37	37 3 72 46	37 3 72 46	37 3 72 46	—	-194	—	-77	2	2	schön
$\{5.40.1\}$	38 54 77 13	37 27 76 30	37 27 76 30	37 27 76 30	—	-249	+106	—	2	3	schlecht
$\{40.20.1\}$	38 54 83 34	40 34 82 56	40 34 82 56	40 34 82 56	+220	—	—	-64	5	5	schlecht
$\{16.24.1\}$	47 55 83 12	47 30 84 44	47 30 84 44	47 30 84 44	—	-52	+ 27	-129	3	4	schön
$\{18.45.1\}$	33 47 86 54	33 18 86 29	33 18 86 29	33 18 86 29	+ 31	-142	+ 66	- 97	7	7	schlecht

Verhältnismäßig wenig Krystalle zeigen Endflächen; nur ein Krystall mit ausgebildetem Ende wurde für die Messung gewonnen. Die Fig. 7 auf S. 20 gibt diesen Krystall wieder, ungefähr entsprechend den natürlichen Verhältnissen; er war 1 cm lang und hatte 5 mm im Durchmesser. Eine Anzahl von Bruchstücken, teilweise am Ende ausgebildet, wurde ebenfalls gemessen; die gefundenen Formen sind in der Tabelle auf S. 24 aufgeführt. Diese enthält die meisten der schon früher beobachteten Formen und eine Anzahl neuer, von denen einige durch Beobachtungsdaten sichergestellt sind.

In der Prismenzone herrschen  $m$  und  $b$  vor; sie finden sich an jedem Krystalle;  $a$ ,  $k$ ,  $q$  und  $l$  findet man ebenfalls häufig in guter Ausbildung. Die übrigen Prismen treten nur mit schmalen Flächen auf; da die Zone gestreift ist, sind sie etwas unsicher. Wo sie mit mehreren Flächen in symmetrischer Verteilung an einem Krystalle sich finden und in ihrem Winkel gut zur berechneten Stellung stimmen, wurden sie als gute Formen zugelassen.

Die Endigungen sind hauptsächlich charakterisiert durch die hervortretende Ausbildung der parallelen Zone der Pyramiden  $o$ ,  $v$ ,  $p$  und des Domas  $d$ , welches in die gleiche Zone fällt. Die Pyramiden in dieser Zone finden sich mit ganz schmalen Flächen; zwei davon,  $A\{212\}$  und  $B\{141\}$ , sind durch die Beobachtungen sichergestellt. Die letztere Form erwähnt auch Dana<sup>1)</sup>; er fand sie am Zoisit von Ducktown, Tenn., konnte sie aber nicht durch Messungen stützen, weswegen sie in neueren Formentabellen wegblieb.

Die Form  $y\{221\}$  fand sich in guter Ausbildung an mehreren Krystallen; ihre Flächen sind gut, weswegen sie von den neuen Formen am sichersten ist.

Fast an jedem Krystalle sind die Kanten zwischen Brachypinakoid und den Endflächen durch Gruppen sehr steiler pyramidalen Flächen vertreten; sie sind bisweilen gekrümmt und geknickt, dann wieder eben und glatt, mit guten Reflexen. Die gemessenen Winkel deuten auf complicierte Indices; die Neigung ist so verschieden bei verschiedenen Krystallen, daß nur vicinale Formen vorliegen können. Einige Messungen an diesen Formen sind trotzdem in der Tabelle enthalten, da sie für unser Vorkommen sehr charakteristisch sind.

Das Axenverhältnis wurde aus den Messungen an dreizehn guten Flächen an einem einzigen Krystalle berechnet; es stimmt sehr genau überein mit dem Axenverhältnisse, das Tschermak für den Zoisit von Ducktown, Tenn., berechnete:

	$a$	$b$	$c$
Tschermak, Ducktown	0,6196	1	0,3429,
Palache, Chester	0,6191	1	0,3429.

<sup>1)</sup> J. D. Dana, Mineralogy 1877, 290.

## IV. Über die Doppelbrechung und Dispersion bei einigen Platindoppelcyanüren.

Von

H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

In einer in dieser Zeitschrift (43, 356) kürzlich erschienenen Abhandlung habe ich die Resultate einer Untersuchung der krystallographischen Verhältnisse von Calcium-, Strontium-, Baryum- und Natriumkaliumplatincyanür, sowie einige Bemerkungen über Magnesium- und Yttriumplatincyanür mitgeteilt. Es hat sich dabei manches Neue über Krystallsystem und Winkel der genannten Substanzen ergeben und außerdem gezeigt, daß dieselben sehr geneigt sind, in verschiedenen, namentlich unter dem Mikroskope deutlich zu beobachtenden Modificationen aufzutreten.

In optischer Beziehung haben diese Cyanüre (nebst anderen, ähnlich constituirten Verbindungen) schon längst die Aufmerksamkeit der Krystallographen und Physiker auf sich gezogen, indem sie sich auszeichnen 1) durch ein besonders starkes Absorptionsvermögen für gewisse Strahlen, 2) durch eine, damit in Zusammenhang stehende energische Reflexion und den metallischen Schiller (Oberflächenfarbe), 3) durch lebhafte Fluorescenz. Eingehende Untersuchungen hierüber wurden angestellt von Haidinger, Stokes, Hagenbach und W. König<sup>1)</sup>. Der letztgenannte suchte aber auch, wenigstens am Lithiumkaliumplatincyanür, näheren Aufschluß über die Lichtbrechungsverhältnisse zu gewinnen, weshalb ich weiter unten über die von ihm erhaltenen Resultate ausführlicher berichten werde.

Im übrigen sind auffallend wenige Angaben über Brechungsexponenten der Platindoppelcyanüre vorhanden, obgleich doch ziemlich leicht gute Krystalle dieser Verbindungen dargestellt werden können. Grailich<sup>2)</sup> und

1) W. König, über die optischen Eigenschaften der Platincyanüre, Ann. d. Phys. u. Chem. 1883, 19, 494—512. Ausz. diese Zeitschr. 9, 635.

2) Grailich, Krystall.-opt. Untersuchungen, Preisschr. Wien 1858, 112.

später G. Horn<sup>1)</sup> geben einige Exponenten für Magnesiumplatincyanür an. Nach Grailich ist der »mittlere Brechungsexponent« für Linie  $B = 1,547$ , für  $D = 1,553$ . Horn ermittelte nur die Zahlen für  $\omega$ , und zwar auf indirectem Wege aus der Reflexion einer geradlinig polarisierten Lichtwelle an der Spaltungsfläche (004). Nach ihm findet für die ordentliche Welle starke anomale Dispersion statt;  $\omega$  für  $C = 1,363$ , für  $G = 0,902$ . Ich vermag nicht zu beurteilen, inwieweit die von Horn ermittelten Zahlen als definitive zu betrachten sind. Kundt fand für dasselbe Salz eine starke, auf anomale Dispersion hindeutende Zunahme des Brechungsverhältnisses vom Roten zum Gelben, ohne indes Zahlenangaben zu machen. Eine eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse bei den Platindoppelcyanüren fehlt bis jetzt. Ich habe mich bemüht, so weit das mir zur Verfügung stehende Material dies erlaubt, einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke zu liefern und teile im folgenden das Ergebnis mit.

Zunächst erscheint es indes geboten, eine Übersicht über die Resultate der von König angestellten Untersuchung, sowie einer verwandten Arbeit von Dufet zu geben. Die Beobachtungen Königs erstrecken sich besonders auf Lithiumkaliumplatincyanür, welches gewöhnlich in orangefarbigen Krystallen des rhombischen Systems erscheint. König fand indessen schon, daß sich aus der wässerigen Lösung des Salzes verschiedene Modificationen bilden; er unterscheidet 1) orangefarbige Krystalle (welche er als Stammkrystalle bezeichnet), 2) gelbe, 3) hellgrüne und 4) farblose Krystalle<sup>2)</sup>. König ließ, um Krystalle von sehr geringer und zugleich meßbarer Dicke zu erlangen, Tropfen der wässerigen Lösung zwischen zwei Glasplatten auskrystallisieren, von denen die eine etwas convex, die andere etwas concav geschliffen war, und die für gewöhnlich dazu dienen, das Farbenspiel der Newtonschen Ringe zu demonstrieren. Sie befanden

1) G. Horn, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion des Lichtes in absorbierenden Krystallen, N. Jahrb. f. Min. usw. 1898, Beil.-Bd. 12, 269; Ausz. diese Zeitschr. 33, 406.

2) Es sei hier nur gelegentlich bemerkt, daß man, worauf mich Herr Prof. v. Kowalski aufmerksam machte, aus einer concentrirten Lösung des Salzes in der That zunächst lange gelbliche Nadeln mit prächtig dunkelblauer Fluorescenz in der Richtung der Verticalaxe erhält, welche indes nach dem Herausnehmen aus der Lösung bald (vielleicht unter Wasserverlust?) sich verändern und orangerot werden. Läßt man einen Tropfen der Lösung unter dem Mikroskope verdunsten, so bemerkt man, wie sich zuerst die gelblichen, zuweilen auch wohl beiderlei nadelförmige Krystalle zugleich bilden (manchmal scheinen die orangefarbigten auf Kosten der gelben zu wachsen). Die gelben werden allmählich orangerot und zeigen dann prächtigen Dichroismus, orange-gelb in parallel zur Längsrichtung schwingendem und rot in dazu senkrecht schwingendem Lichte. Endlich bemerkt man noch goldgelbe, stark dichroitische Nadeln, bei welchen der parallel zur Längsrichtung schwingende Strahl intensiv goldgelb, der senkrecht dazu schwingende lichtgelb erscheint. Stets ist der parallel der Längsrichtung schwingende Strahl am dunkelsten gefärbt.



sich in einer Metallfassung und konnten fest auf einander gepreßt werden, wobei dann im reflectierten Lichte die Interferenzringe auf das Glänzendste hervortraten. Die keilförmige Gestalt der Luftschicht, in der hier der Tropfen auszukrystallisieren gezwungen war, ließ erwarten, daß sich Krystalle von sehr verschiedener, aber immer sehr geringer Dicke ausbilden würden, und die Interferenzfarben gestatteten, die Dicke der Luftschicht und somit wenigstens den Maximalwert der Dicke der Krystalle zu berechnen. Auf solche dünne Krystalle bezieht sich auch die obige Farbangabe für 2, 3 und 4.

Die sogenannten Stammkrystalle der genannten Substanz sind sowohl als größere Individuen wie auch bei der Ausscheidung zwischen den Glasplatten orangefarben. Im ersteren Falle zeigen sie nach König für die senkrecht zur Längsrichtung schwingenden Strahlen einen Absorptionsstreifen im Grün, der von der Mitte zwischen der  $E$ - und  $b$ -Linie bis zur Mitte zwischen der  $b$ - und  $F$ -Linie reicht. Für die parallel zur Längsrichtung schwingenden Strahlen, die mit hellblauem Schiller reflectiert werden, beginnt die Absorption auf der Hälfte zwischen  $D$  und  $b$  und erstreckt sich von da über das ganze Spectrum. Bei den zwischen den Glasplatten ausgeschiedenen orangefarbenen Krystallen begann die Absorption bei  $E$ . Mit diesen traten aber, wie bemerkt, noch drei andere Krystallarten auf. Alle vier unterschieden sich deutlich in bezug auf Absorption und Reflexion des »außerordentlichen Strahles« (so bezeichnet König denselben und meint im allgemeinen einen senkrecht zur Verticalaxe bezw. zur Längsrichtung der Krystalle polarisierten Strahl). Für den »ordentlichen« bezw. für einen parallel zu jener Richtung polarisierten Strahl waren sie hingegen sämtlich farblos. Es zeigte sich, daß die starke Absorption derjenigen Lichtgattungen, welche metallisch reflectiert werden, selbst bei so geringen Dicken, wie die hier vorliegenden, noch besteht. Der durchgelassene und der metallisch reflectierte Anteil des senkrecht zur Längsrichtung der Krystalle polarisierten »außerordentlichen« Strahles sind einander fast vollkommen complementär. Weiterhin schließt König aus der Beobachtung der Interferenzerscheinungen im durchgehenden parallelen Lichte zwischen gekreuzten Nicols auf einen großen Unterschied der Brechungsexponenten des »ordentlichen« und des »außerordentlichen« Strahles, sowie darauf, daß die Differenz der Brechungsexponenten ( $n_e - n_o$ ) mit der Wellenlänge des Lichtes stark variere.

König maß die Phasendifferenzen, welche die zwischen den Glasplatten ausgeschiedenen orangefarbenen Krystalle im Natriumlichte in verschiedenen Dicken hervorriefen. Indem er annahm, daß die Krystalle die Luftschicht vollkommen ausfüllen, so daß ihre Dicke gleich der Dicke der entsprechenden Luftschicht ist, berechnete er aus seinen Messungen für ( $n_e - n_o$ ) den Wert 0,58—0,65 (im Mittel 0,62). Indem er ferner die

Interferenzen im reflectierten Lichte untersuchte, fand er, daß sich der Brechungsexponent  $n_e$  zu 2,2, demnach  $n_o$  zu (ungefähr) 4,6 ergab. Und aus weiteren Bestimmungen leitete er folgende Reihe der Brechungsexponenten  $n_e$  für verschiedene Werte für  $\lambda$  (in Luft) ab:

$\lambda$	=	0,00068	59	56	55	54	53	52
$n_e$	=	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,1	3,3;

er fand also ein rapides Wachsen von  $n_e$  mit zunehmender Beschleunigung, wie es der Theorie der anomalen Dispersion entsprechen würde, während  $n_o$  nur relativ geringe Änderungen mit abnehmender Wellenlänge erfährt.

Auch für eine zweite Modification des Salzes, nämlich die den sogen. Stammkrystallen an Form, Größe und Häufigkeit des Vorkommens zunächst stehenden gelben Krystalle, führte König die gleichen Messungen durch und gelangte für Natriumlicht zu  $(n_e - n_o) = 0,43$ , sowie durch die Beobachtungen im reflectierten Lichte zu  $n_e = 2,0$ , demnach  $n_o = \text{ca. } 4,6$  (dieser Wert ist also ungefähr ebenso groß wie bei den orangefarbigten Krystallen). Endlich wurde hier folgende Reihe von Brechungsexponenten  $n_e$  abgeleitet:

$\lambda$	=	0,00059	55	54	53	52	51
$n_e$	=	2,0	2,3	2,3	2,5	2,7	2,8—3,2.

König bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung: »Möge diese genauere Darlegung der optischen Erscheinungen an Platincyanüren vor allem den Zweck erfüllen, darauf hinzuweisen, daß diese Krystalle wegen der großen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften für den gewöhnlichen und den ungewöhnlichen Strahl große Beachtung und ein eingehendes Studium verdienen. Sie gestatten, gewöhnliche und metallische Reflexion zu vergleichen und den Übergang der einen in die andere zu verfolgen, sie zeigen alle möglichen Grade der Absorption, gewöhnliche und anomale Dispersion, kurz, es gibt wohl kaum Substanzen, die Gelegenheit geben, die in so engem Zusammenhange stehenden Fragen nach dem Wesen der Reflexion, Absorption und Dispersion so im engsten Zusammenhange zu studieren wie diese.«

So wertvoll auch die Untersuchungen von König sind, so fehlt ihnen doch die wünschenswerte Bestimmtheit und Genauigkeit der ermittelten Zahlen. Denn keiner der von König untersuchten Körper ist optisch einaxig, dieselben sind vielmehr rhombisch oder monoklin, weshalb nur uneigentlich von einem ordentlichen und einem außerordentlichen Strahle gesprochen werden kann. Und wenn König die von ihm untersuchten Körper als annähernd optisch einaxig bezeichnet, so ist zu bemerken, daß z. B. beim Baryumplatincyanür der Winkel der optischen Axen ein ziemlich großer ist. Auch läßt sich jene Annahme nicht dadurch im allgemeinen

begründen, daß der Metallschiller auf allen der Längsaxe der Prismen parallelen Flächen gleich ist, da dies selbstverständlich der Fall sein muß, wenn bei einem rhombischen oder monoklinen Krystalle nur die vier, dem gleichen Prisma angehörigen Flächen auftreten<sup>1)</sup>. Endlich stellen auch die von König ermittelten Brechungsexponenten nur ungefähre Werte dar. Dennoch ist hervorzuheben, daß König die allgemeinen optischen Verhältnisse dieser Krystalle richtig erkannt hat.

Bekanntlich zeigen die das Licht auswählend (selectiv) absorbierenden Körper auch die Erscheinung der anomalen Dispersion: bei Annäherung an einen scharfen Absorptionsstreifen von der roten Seite des Spectrums her steigt der Brechungsindex sehr stark, aber beim Durchgange durch den Absorptionsstreifen fällt er sprungweise wieder beträchtlich, um dann wieder zu steigen; somit hat der Brechungsindex in der Nachbarschaft des Streifens für kürzere Wellen kleinere Werte, als auf der Seite der längeren Wellen. Starke Absorption ist ferner mit verstärkter Reflexion verbunden, worauf bei besonders starker Absorption der metallische Schiller (die Oberflächenfarbe) der betreffenden Körper beruht<sup>2)</sup>. Die Verschiedenheit der Absorptionsindices kann bei pleochroitischen Krystallen für die beiden durch die Doppelbrechung entstehenden Strahlen sehr beträchtlich sein; es kann nur einer der in Betracht kommenden Werte so groß sein, daß er (für das betreffende Spectralgebiet) ein so bedeutendes Reflexionsvermögen, wie bei den Metallen, zur Folge hat. Die Brechungsindices der betreffenden Strahlen werden dann bei Annäherung an das Gebiet metallischer Absorption sehr stark wachsen, und gleichzeitig wird die Doppelbrechung einen ungewöhnlich hohen Betrag erreichen. Wenngleich die erwähnten Gesetzmäßigkeiten schon mehrfach durch Beobachtungen erwiesen wurden, z. B. an festen Anilinfarbstoffen bzw. an deren Lösungen, während andererseits aus dem Verlaufe der Absorptionscurven für gewisse doppeltbrechende Krystalle auf einen entsprechenden Verlauf der Dispersionscurven geschlossen wurde, so sind doch, soviel mir bekannt ist, genauere Bestimmungen der Brechungsindices an doppeltbrechenden, selectiv bzw. schon in der Oberflächenschicht stark absorbierenden Körpern mit Hilfe orientierter Krystallprismen noch nicht in der Weise ausgeführt worden, daß der ungewöhnliche Verlauf der Dispersionscurven und dadurch deren Beziehung zur Absorption deutlich verfolgt werden kann.

Der zu den hierhin gehörigen Körpern optisch in naher Beziehung stehende, stark doppeltbrechende Rutil weist zwar gegen das Blau hin ein starkes Ansteigen der Brechungsexponenten, insbesondere von  $\epsilon$  auf —

1) Hierauf machte schon Beckenkamp aufmerksam in dem Referate über die in Rede stehende Arbeit in dieser Zeitschr. 9, 636.

2) Vergl. F. Pockels, Lehrbuch der Krystalloptik, 1906, S. 364 und 440.

Rutil von Alexander County:  $\omega_B = 2,5469$ ,  $\epsilon_B = 2,8186$ ,  $\omega_F = 2,7180$ ,  $\epsilon_F = 3,0320$ ; also  $\omega_F - \omega_B = 0,4711$ ,  $\epsilon_F - \epsilon_B = 0,2134$  (nach Ites<sup>1)</sup>) —, allein jenes Ansteigen ist für  $\epsilon$  und  $\omega$  ein ganz ähnliches und allmähliches. Auch liegt bei ihm der eigentliche Absorptionsstreifen bezw. der Höhepunkt der Absorption erst im Ultravioletten, wenn auch Blau und Violett schon stark absorbiert werden. Für den Rutil gilt, wie im allgemeinen, die Babinet-Königsbergersche<sup>2)</sup> Regel, daß in dem Gebiete, das dem Maximum der selectiven Absorption nahe liegt, die stärker gebrochene Welle auch stärker absorbiert wird.

Besonders erwähnt sei schließlich noch eine Arbeit von Dufet<sup>3)</sup> über die Sulfate von Neodym, Praseodym und Samarium mit  $8H_2O$ . Die genannten Salze zeigen in der Nähe der an Absorptionsstreifen reichen Partien ihres Spectrums im durchgehenden Lichte anomale Dispersion, die sich indessen nur durch schnelle Änderung des Winkels der optischen Axen und der Lage der optischen Symmetrieachsen zu erkennen gibt.

Dufet bemerkt: »Les sulfates de néodyme et de praséodyme présentent, au voisinage des régions riches en raies d'absorption, la dispersion anormale, trop peu marquée cependant pour se révéler, par la mesure directe des indices, mais montrant nettement son existence par la variation rapide de l'angle des axes optiques au voisinage de ces bandes.« Das Neodymsulfat z. B. besitzt ein ausgeprägtes Absorptionsband zwischen den Wellenlängen  $594 \mu\mu$  und  $571 \mu\mu$ . Der Winkel der optischen Axen wächst hier im allgemeinen beim Fortschreiten zu kleineren Wellenlängen und zwar besonders schnell bei Annäherung an jenen Absorptionsstreifen, an dessen Anfang er  $84^\circ 20'$  beträgt; innerhalb des Absorptionsstreifens sinkt er aber plötzlich und erreicht seinen Minimalwert  $83^\circ 47\frac{1}{2}'$  an dessen anderem, dem Grün zugewandten Rande. Immerhin handelt es sich hier nur um kleine Variationen des betreffenden Winkels.

### I. Calciumplatineyanür $CaPtCy_4 \cdot 5H_2O$ .

(Calciumtetracyanoplatinoat-Pentahydrat.)

Rhombisch;  $a : b : c = 0,89956 : 1 : 0,34943$ . Formen:  $o\{111\}$ ,  $s\{211\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $a\{100\}$ .  $(100) : (120) = 60^\circ 56'$ ;  $(120) : (1\bar{2}0) = 58^\circ 8'$ .

Die optischen Beobachtungen wurden an Prismen mit natürlichen Flächen gemacht, und zwar an solchen  $(120) : (1\bar{2}0)$  und an einem anderen

1) P. Ites, Über die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Farbe in kristallisierten Körpern. Preisschr. Göttingen 1903, S. 57—58.

2) J. Königsberger, über die Absorption des Lichtes in festen Körpern. Habilitationsschrift, Leipzig 1900.

3) Dufet, Étude cristallographique et optique des sulfates de néodyme, de praséodyme et de samarium à  $8H_2O$ , Bull. soc. franç. de min. **24**, 373. Ausz. diese Zeitschr. **37**, 278.

(400):(420). Die ersteren liefern, da die Ebene der optischen Axen im brachydiagonalen Hauptschnitte liegt und die erste Mittellinie, parallel  $c$ , negativ ist, bei der Einstellung auf das Minimum der Ablenkung die beiden Hauptbrechungsexponenten  $\alpha$  und  $\gamma$ ; das Prisma (400):(420) hingegen liefert zwei Brechungsexponenten für Wellen, von welchen die eine ihre Schwingungen innerhalb des basischen Hauptschnittes ausführt, während die andere parallel der Verticalaxe schwingt.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten für verschiedene Wellen wird beschränkt durch das starke Absorptionsvermögen des Salzes für violette und gewisse blaue Strahlen. Läßt man Tageslicht durch einen dünnen prismatischen Krystall von Calciumplatincyranür, welcher den Spalt eines Spectralapparates zum Teil verdeckt, gehen, so bemerkt man, daß, während das violette Licht vollständig absorbiert wird, noch etwas vom Blauen hindurchgeht, und zwar reicht das Absorptionsgebiet bis ziemlich nahe an die Fraunhofersche Linie  $F$  (Wellenlänge  $483\mu\mu$ ), entsprechend der blauen Wasserstofflinie. Benutzt man als Lichtquelle eine Heliumröhre und betrachtet bei obiger Anordnung deren Spectrum, so bemerkt man, daß die violetten Linien und die indigoblaue (Wellenlänge  $447$ ) vollständig absorbiert sind, während die blaue Linie von der Wellenlänge  $471$  zwar geschwächt, aber noch deutlich sichtbar ist. Doch zeigt sich eine Verschiedenheit darin, daß diese letztere Linie noch deutlich, wenn auch geschwächt, erscheint, wenn man einen Nicol so vor das Auge hält, daß sein Hauptschnitt der Verticalaxe des Krystalles parallel geht, daß diese Linie hingegen ganz ausgelöscht ist, wenn der Nicolhauptschnitt senkrecht zur Verticalaxe des Krystalles gerichtet ist.

Herr Prof. v. Kowalski, Director des hiesigen physikalischen Instituts, hatte die Freundlichkeit, auf meine Bitte mit Hilfe eines Steinheil-Lehmannschen Quarspectrographen eine photographische Aufnahme des Absorptionsspectrums von Calciumplatincyranür zu machen. Nach seiner Mitteilung zeigt sich im Spectrum von  $467$  bis  $368\mu\mu$  Wellenlänge ein Absorptionsband mit steilem Anstieg bei  $467$ , auf welches nach dem Ultravioletten hin wieder ein helles Band, von  $368$ — $340$ , folgt; dann stellt sich von  $340$  ab ein neuer breiter Absorptionsbereich ein. Mit der starken Absorption der violetten und teilweise der blauen Strahlen steht im Zusammenhange der bläuliche metallische Schiller, welcher den im durchfallenden Lichte grünlichgelben Krystallen des Salzes zukommt. Dieser Schiller ist senkrecht zur Längsrichtung der nach  $c$  gestreckten prismatischen Krystalle polarisiert, er entsteht durch die auswählende Reflexion der erwähnten Strahlen in der Oberflächenschicht derselben. Daneben wirkt aber noch eine schwächere, von König als »allmähliche« bezeichnete Absorption, welche sich besonders auf diejenigen Strahlen bezieht, die senkrecht zur Längsrichtung der Krystalle schwingen; diese Absorption

wirkt gleichmäßig durch die ganze Masse der Krystalle hindurch. Wie ich schon in der eingangs citierten Mitteilung erwähnte, zeigt sich ein deutlicher Dichroismus des Salzes, wenn man einen Tropfen der wässerigen Lösung unter dem Mikroskope krystallisieren läßt. Die dabei entstehenden, sehr dünnen Krystallnadeln erscheinen in parallel zur Verticalaxe schwingendem Lichte intensiv gelb, in senkrecht dazu schwingendem ganz licht gefärbt bis farblos. An dickeren Krystallen ist dieser Dichroismus hingegen kaum oder gar nicht wahrzunehmen.

I. Bei der Anwendung eines Prismas  $(420):(4\bar{2}0)$  und des Lichtes einer Petroleumflamme fällt sogleich die große Verschiedenheit der beiden hierdurch erhaltenen Spectra auf, von welchen dasjenige, dessen Strahlen parallel zur Verticalaxe des Krystalles resp. der brechenden Kante des Prismas schwingen, viel stärker abgelenkt und bedeutend länger ist, als das andere, dessen Strahlen senkrecht zur Prismenkante schwingen. Zur genaueren Ermittlung bestimmter Brechungsindices  $\alpha$  und  $\gamma$  eignet sich besonders Heliumlicht, doch wurden auch noch andere Lichtquellen benutzt. Hier sei daran erinnert, daß das Rot der Lithiumflamme von  $671\mu\mu$  Wellenlänge fast zusammenfällt mit dem intensiven Rot des Heliums, dessen Wellenlänge  $668\mu\mu$  beträgt, und daß das Licht der Natriumflamme (die Doppellinie  $D_1 D_2$  als einfach betrachtet) von  $589,3\mu\mu$  Wellenlänge fast genau mit der intensiven gelben Heliumlinie  $D_3$  von  $588\mu\mu$  Wellenlänge coïncidiert. Bei der Kleinheit der zur Verfügung stehenden Prismen und der nicht immer tadellosen Beschaffenheit der Prismenflächen ist es deshalb, obgleich die betreffenden Krystalle sorgfältigst ausgesucht wurden, wenigstens für die weniger stark abgelenkten Strahlen nicht möglich, die Beobachtungen so genau anzustellen, daß sich immer ein, der verschiedenen Wellenlänge solcher einander ähnlicher Lichtarten entsprechender Unterschied der Brechungsexponenten ergibt. Es wurden namentlich drei Prismen (bezw. Krystalle) zu den Beobachtungen benutzt, welche mit I—III bezeichnet seien, und bei welchen die brechenden Winkel  $58^\circ 10\frac{1}{2}'$  (I) und  $58^\circ 44\frac{1}{2}'$  (II und III) betrugen.

Über die Grenzen, innerhalb deren sich die beobachteten Minimalablenkungen  $d$  bewegen, erhält man eine Vorstellung aus folgenden Zahlen. An Prisma I wurde für  $\alpha$  und  $Li$  (671) beobachtet  $d = 45^\circ 29'$ , für  $He$  (588)  $46^\circ 2\frac{1}{2}'$ , für  $He$  grün (502)  $47^\circ 4\frac{3}{4}'$ , für  $H$  blau (486)  $47^\circ 45\frac{1}{2}'$ ; für  $\gamma$  und  $Li$  (671)  $53^\circ 52\frac{1}{2}'$ ,  $He$  (588)  $60^\circ 15\frac{3}{4}'$ ,  $He$  (502)  $84^\circ 46'$ ,  $He$  blau (492)  $93^\circ 35\frac{1}{2}'$  ( $H$  blau war hier bei der Größe des Prismenwinkels nicht mehr deutlich zu beobachten). Die Differenz der Winkel  $d$  für die Wellenlänge 671 und 502 beträgt hier also für  $\alpha$  nur  $1^\circ 32\frac{3}{4}'$ , für  $\gamma$  hingegen  $30^\circ 53\frac{1}{2}'$  und für  $\gamma$  zwischen 671 und 486 sogar  $39^\circ 43'$ ! Der Grenzwert der mit einem Prisma von  $58^\circ 44\frac{1}{2}'$  bei Einstellung auf das Minimum der Ablenkung zu bestimmenden Brechungsindices beträgt theoretisch 2,05646; dabei würde

$d = 121^{\circ}48\frac{1}{2}'$  sein. In Wirklichkeit liegt aber die praktisch erreichbare Grenze ziemlich viel tiefer.

Im folgenden sind die für die verschiedenen Lichtarten erhaltenen Brechungsexponenten (mit jedes Mal beigefügter Nummer des Prismas) zusammengestellt.

	He rot (706) schwach	Li (674)	He rot (668) hell	H rot (656,3)	Na (589,3)
$\alpha$	—	4,61548 (I) 4,61690 (II)	4,61704 (II) 4,61672 (III)	4,61746 (II)	4,62055 (I) 4,62264 (II)
$\gamma$	4,69184 (II)	4,70374 (I) 4,70553 (II)	4,70842 (II) 4,70788 (III)	4,71378 (II)	4,76425 (II)
	He gelb (588)	Tl (535)	He grün (502)	He blau (492)	H blau (486)
$\alpha$	4,62307 (II) 4,62264 (III)	4,62679 (I)	4,63390 (II) 4,63340 (III)	—	4,63640 (II)
$\gamma$	4,76689 (II) 4,76663 (III)	—	4,94995 (II) 4,94877 (III)	4,99440 (II) 4,99397 (III)	—

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß der Brechungsexponent  $\alpha$  mit abnehmender Wellenlänge nur langsam steigt; die größte Differenz ist 0,02092. Der Brechungsexponent  $\gamma$  hingegen wächst zwar zunächst ebenfalls relativ langsam, er steigt von He rot (706) bis He gelb (588) um 0,07508, dann aber geht er rapid in die Höhe und steigt bis He blau (492) um 0,22751. Dies wird besonders anschaulich, wenn man den Verlauf der beiden Brechungsexponenten graphisch darstellt. Während dabei der Verlauf von  $\alpha$  ungefähr einer geraden Linie entspricht, zeigt sich derjenige von  $\gamma$  als eine zunächst allmählich, dann aber mehr und mehr steil ansteigende Curve, deren steilster Teil sich an die Region der auswählenden Absorption im Blauen und Violetten anlehnt.

Für H blau (486) würde sich aus dem Verlaufe der Curve für  $\gamma$  etwa der Wert 2,030 ergeben; dieser Wert entspricht aber einer Ablenkung  $d$ , welche durch ein Prisma (420): (420) praktisch nicht mehr einzustellen ist. Andererseits konnte bei  $\alpha$  auf die Linie He blau (492) nicht eingestellt werden, weil sie gegen die unmittelbar benachbarten, damit im Gesichtsfelde erscheinenden helleren Heliumlinien so zurücktritt, daß man sie kaum bemerkt, während sie in dem anderen Spectrum (bezw. für  $\gamma$ ), wo die einzelnen Linien weit aus einander rücken, beobachtet und wenigstens ungefähr eingestellt werden kann. Ähnliches gilt für die erste schwächere rote Heliumlinie (706), für welche eine Einstellung für  $\gamma$  gemacht werden konnte (s. die Tabelle).

Die mit den verschiedenen Krystallen erhaltenen Werte stimmen übrigens nicht immer befriedigend überein. Dies ist gewiß zum Teil auf Beobachtungsfehler bezw. die immer noch nicht vollkommene Beschaffenheit

der Prismen zurückzuführen, andererseits scheinen aber auch die einzelnen Krystalle an sich etwas von einander abweichende Werte geben zu können. Denn es fällt auf, daß die für II und III erhaltenen Zahlen weit besser unter sich übereinstimmen, als sie mit den für I erhaltenen harmonieren. Die letzteren sind stets ziemlich viel kleiner als die ersteren.

Herr von Kowalski überließ mir zwei Krystalle (IV und V) desselben Salzes, welche aus einer Lösung gezogen waren, der ein wenig Calciumcyanid zugesetzt worden war. Der Winkel  $(120):(1\bar{2}0)$  wurde daran zu  $58^\circ 3\frac{1}{2}'$  (IV) und  $58^\circ 7\frac{1}{2}'$  (V) bestimmt. Ich fand hier folgende Brechungsexponenten:

	He rot (668)	He gelb (588)	He grün (502)	He blau (492)
$\alpha$	1,61577 (IV)	1,62207 (IV)	1,63298 (IV)	—
	1,61577 (V)	1,62176 (V)	1,63266 (V)	
$\gamma$	1,70577 (IV)	1,76380 (IV)	1,94617 (IV)	1,99054 (IV)
	1,70618 (V)	1,76442 (V)	1,94643 (V)	1,99063 (V)

Die Übereinstimmung zwischen den Werten für IV und V kann als gut bezeichnet werden, während diese Zahlen, wohl entsprechend den etwas abweichenden Verhältnissen bei der Bildung der Krystalle, ziemlich viel kleiner sind, als die in der vorigen Tabelle für II und III angegebenen. Die Krystalle IV und V nähern sich also in dieser Beziehung mehr dem Krystalle I.

Das ungewöhnlich starke Ansteigen des Brechungsexponenten  $\gamma$  mit abnehmender Wellenlänge zusammen mit der Tatsache, daß die betreffenden Wellen parallel der Verticalaxe schwingen und daß auch die in dem metallischen Schiller der Krystalle reflectierten Strahlen senkrecht zur Längsrichtung der ersteren polarisiert sind, ferner der Umstand, daß das Absorptionsspectrum des Calciumplatincyanürs im Blau, Violett und Ultraviolett eine Region sehr starker Absorption aufweist, innerhalb welcher sich im Ultravioletten wiederum eine Aufhellung zeigt (wie die photographische Aufnahme erkennen läßt), macht es zur Gewißheit, daß man es hier mit anomaler Dispersion zu tun hat. Dieselbe läßt für die innerhalb dieser Aufhellung bzw. jenseits des ganzen Absorptionsbereiches liegenden ultravioletten Strahlen wiederum eine bedeutende Verkleinerung von  $\gamma$  erwarten. Der plötzliche Abfall der Curve, welche den Verlauf von  $\gamma$  darstellt, wird dann im Bereiche der auswählenden Absorption liegen, worin allerdings die Brechungsexponenten nicht direct bestimmt werden konnten.

Vom Rutil unterscheidet sich das Calciumplatincyanür insofern wesentlich, als bei ersterem die ordentlichen und die außerordentlichen Strahlen in ähnlicher Weise, wenn auch nicht in gleichem Grade absorbiert werden, wobei sich die Brechungsexponenten  $\epsilon$  und  $\omega$  mit abnehmender Wellenlänge



nur wenig weiter von einander entfernen:  $\varepsilon_{Li} - \omega_{Li} = 0,2744$ ,  $\varepsilon_{Ti} - \omega_{Ti} = 0,3090$ ; bei Calciumplatincyranür hingegen werden zwar auch beiderlei Strahlen im Blauen und Violetten stark absorbiert, allein nur für die am stärksten gebrochenen (entsprechend  $\gamma$ ) findet die Absorption schon in der Oberflächenschicht statt, womit eben der metallische Schiller zusammenhängt; hier ist z. B.  $\gamma Li - \alpha Li = 0,08863$ , hingegen  $\gamma He$  grün —  $\alpha He$  grün =  $0,34605$ !

II. Um den mittleren Brechungsexponenten  $\beta$ , wenn auch auf indirectem Wege, zu finden, wurde die minimale Ablenkung an einem natürlichen Prisma (100):(120) bestimmt. Dieser (brechende) Winkel betrug bei dem betreffenden, mit VI bezeichneten Krystalle  $60^\circ 56'$ . Wie bemerkt, schwingt von den beiden, durch die Doppelbrechung entstehenden Wellen die am wenigsten abgelenkte innerhalb der Axenebene  $ab$ , ihr Brechungsexponent sei mit  $\delta$  bezeichnet; die andere schwingt parallel der Axe  $c$ , hier ist also der Brechungsexponent gleich  $\gamma$ . Indessen muß in beiden Fällen nach Einstellung auf das Minimum der Ablenkung der Brechungsexponent unter Berücksichtigung des Einfallswinkels bezw. der Richtung, in welcher die betreffende ebene Welle im Krystalle fortschreitet, berechnet werden. Freilich weichen, wie wir sehen werden, die so berechneten Werte hier nur sehr wenig von denjenigen ab, welche man bei Anwendung der einfachen Formel  $n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + d)}{\sin \frac{1}{2}A}$  erhält, wo  $A$  den brechenden Winkel des Prismas bedeutet.

Eine Schwierigkeit liegt hier in der genaueren Bestimmung des Einfallswinkels. Stellt man auf das Minimum der Ablenkung ein und dann auf den von der Eintrittsfläche des Prismas reflectierten Strahl, so erhält man in der Regel bei wiederholter Beobachtung der letzteren Einstellung bedeutend (bis etwa um  $2^\circ$ ) von einander abweichende Zahlen, während die für das Minimum der Ablenkung gefundenen Positionen kaum oder nur um etwa  $1' - 2'$  differieren. Dies liegt daran, daß eine geringe Abweichung bei dieser letzteren Einstellung eine sehr große Differenz bei der ersteren bewirkt. Dies ergibt sich deutlich etwa aus folgendem Beispiele. Es sei für ein einfachbrechendes Prisma  $A = 45^\circ$ , ferner für das Minimum der Ablenkung einer bestimmten Strahlenart gefunden  $d = 35^\circ$ , dann ist der Einfallswinkel  $i = 40^\circ$ , der Brechungswinkel  $r = 22\frac{1}{2}^\circ$ . Hieraus folgt

$$n = \frac{\sin 40^\circ}{\sin 22\frac{1}{2}^\circ} = 1,67969.$$
 Denkt man sich jetzt das Prisma um die brechende Kante so weit gedreht, daß der eintretende Strahl, dessen Richtung unverändert bleibt, mit der Eintrittsfläche statt einen Winkel von  $90^\circ - 40^\circ = 50^\circ$  einen solchen von  $49^\circ$  bildet, so daß  $i = 41^\circ$  geworden ist, so ist für den nunmehrigen Brechungswinkel  $r$  bei (wegen der isotropen Beschaffenheit des Prismas) unverändertem  $n$ :

$$n = \frac{\sin 41^\circ}{\sin r} \quad \text{und} \quad \sin r = \frac{\sin 41^\circ}{n}, \quad \text{folglich} \quad r = 22^\circ 59' 26''.$$

Hieraus folgt aber für  $r'$ , den Brechungswinkel an der Austrittsfläche (innerhalb des Prismas)  $22^\circ 0' 34''$ , und daraus, sowie aus  $n$ , der entsprechende Einfallswinkel  $i'$  (in Luft):

$$\sin i' = n \cdot \sin r' = 1,67969 \cdot \sin 22^\circ 0' 34''; \quad i' = 39^\circ 0' 43''.$$

Die nunmehrige Ablenkung des Strahles  $d'$  beträgt  $(41^\circ + 39^\circ 0' 43'') - 45^\circ = 35^\circ 0' 43''$ , sie ist demnach noch nicht um  $1'$  größer als im Falle der richtigen Einstellung auf das Minimum der Ablenkung. Andererseits ergibt aber die Einstellung auf den von der Eintrittsfläche erzeugten Reflex hierbei eine Differenz von  $2^\circ$  gegen die, dem wirklichen Minimum der Ablenkung entsprechende Position.

Um deshalb für die beiden, das Prisma VI durchlaufenden Wellen möglichst genaue Zahlen zu erhalten, war es nötig, jede Einstellung mehrfach zu wiederholen und daraus sowohl für das Minimum der Ablenkung  $d$  wie auch für den Einfallswinkel  $i$  das Mittel zu nehmen. Aus dem brechenden Winkel  $A$  des Prismas, dem Einfallswinkel  $i$  und dem Minimum der Ablenkung  $d$  berechnet man dann zunächst den Brechungswinkel  $r$  nach der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \left( r - \frac{A}{2} \right) = \operatorname{tg} \frac{A}{2} \cdot \operatorname{tg} \left( i - \frac{A + d}{2} \right) \cdot \operatorname{cotg} \left( \frac{A + d}{2} \right)$$

und hierauf aus  $i$  und  $r$  den Brechungsexponenten  $n = \frac{\sin i}{\sin r}$ .

Daß sich dabei in der Tat nur eine sehr geringe Differenz zwischen dem so erhaltenen Werte und der Zahl, welche man nach der gewöhnlichen Formel (s. oben) erhält, ergibt, zeigen folgende Beispiele.

Für He gelb (588) fand ich bei dem erwähnten Prisma ( $= 60^\circ 56'$ ) bei der Einstellung auf den weniger stark gebrochenen Strahl — Eintrittsfläche des Lichtes war hier wie später die Fläche (120) — als Mittel aus vier Ablesungen  $i = 55^\circ 48\frac{1}{2}'$ ,  $d = 51^\circ 27'$ , woraus folgt  $r = 30^\circ 49' 2''$  und  $n$  bzw.  $\delta = 1,63874$ . Rechnet man, was ja eigentlich nicht zulässig, nach der gewöhnlichen Formel, so erhält man  $1,63874$ ; die Differenz ist demnach so gering, daß sie weit unter den durch Beobachtungsfehler usw. bedingten Unterschieden liegt. An demselben Prisma fand ich für den stärker gebrochenen Strahl von He gelb als Mittel aus vier Ablesungen  $i = 63^\circ 48\frac{1}{2}'$ ,  $d = 66^\circ 45' 44''$ , woraus folgt  $r = 30^\circ 34' 54''$  und  $\gamma = 1,76643$ ; nach der einfachen Formel erhält man den wiederum sehr wenig abweichenden Wert  $1,76647$ . Es seien hier gleich noch die anderen Zahlen, welche ebenfalls mit Hilfe der einfachen Formel für den stärker gebrochenen Strahl und Prisma VI erhalten wurden, und welche nach dem

Gesagten voraussichtlich auch nur um einige Einheiten der fünften Decimale von den genauer berechneten abweichen, angeführt; ich erhielt:

<i>Li</i> rot (674)	1,70536	<i>H</i> rot (656,3)	1,71454
<i>He</i> rot (668)	1,70804	<i>Na</i> (589,3)	1,76339

Für *He* grün (502) konnte der entsprechende Brechungsexponent mit Hilfe dieses Prismas wegen des zu großen brechenden Winkels desselben nicht mehr bestimmt werden.

Andererseits erhielt ich an Prisma VI nach gleicher einfacher Berechnung (also ohne Bestimmung von  $i$ ) für die weniger stark gebrochene Welle und verschiedene Lichtarten folgende Zahlen:

<i>Li</i> (674)	1,63226	<i>He</i> (588)	1,63855
<i>He</i> (668)	1,63264	<i>He</i> (502)	1,64935
<i>H</i> (656,3)	1,63346	<i>H</i> (486)	1,65219
<i>Na</i> (589,3)	1,63830		

Bei einer zweiten Beobachtungsreihe, welche sich jedoch nur auf *He* rot, gelb und grün erstreckte, wurde auch der Einfallswinkel  $i$  bestimmte. Ich erhielt dabei:

<i>He</i> (668) $d = 50^{\circ} 49\frac{1}{2}'$ ;	$i = 55^{\circ} 32\frac{1}{2}'$
<i>He</i> (588) $d = 54^{\circ} 27'$ ;	$i = 55^{\circ} 48\frac{1}{2}'$ (s. oben)
<i>He</i> (502) $d = 52^{\circ} 34,9'$ ;	$i = 56^{\circ} 44,8'$

Hieraus folgt:

$$r = \begin{cases} \text{rot} & 30^{\circ} 20' 2'' \\ \text{gelb} & 30^{\circ} 19' 2'' \\ \text{grün} & 30^{\circ} 15' 4'' \end{cases} \quad \delta = \begin{cases} \text{rot} & 1,63267 \\ \text{gelb} & 1,63874 \\ \text{grün} & 1,64944 \end{cases}$$

während sich nach der einfacheren Formel ergeben würde  $\delta$  rot = 1,63273, gelb = 1,63874, grün = 1,64950. Wie man sieht, ist die Differenz zwischen diesen, auf verschiedene Weise berechneten Zahlen kleiner als der Unterschied der nach gleicher Art berechneten Werte der verschiedenen, an demselben Prisma ausgeführten Beobachtungsreihen.

Die Berechnung von  $r$  führte nun zugleich zur Bestimmung des Winkels  $\nu$ , welchen hier bei  $\delta$  die Fortpflanzungsrichtung der gebrochenen Welle im Prisma mit der Austrittsfläche (400) des Lichtes bildet. Es ergab

$$\text{sich } \nu \text{ für } \begin{cases} \text{rot} & = 59^{\circ} 24' 2'' \\ \text{gelb} & = 59^{\circ} 23' 2'' \\ \text{grün} & = 59^{\circ} 19' 4'' \end{cases} \text{ Da die } \delta \text{ entsprechende Welle innerhalb}$$

des basischen Hauptschnittes des Krystalles schwingt, und der Brechungsexponent  $\alpha$  (entsprechend den Schwingungen nach der krystallographischen Axe  $b$ ) bekannt ist, so läßt sich aus der Gleichung der Ellipse der mittlere Brechungsexponent  $\beta$  (entsprechend den Schwingungen nach der Axe  $a$ ) berechnen. Die Brechungsexponenten  $\alpha$  und  $\beta$  stellen ihrer Größe nach

die Axen der Ellipse dar,  $x$  und  $y$  seien die Coordinaten des Punktes, in welchem die Richtung der  $\delta$  entsprechenden Welle als Radiusvector ( $= \delta$ ) die Ellipse trifft,  $\nu$  der von dieser Richtung und der kurzen Ellipsenaxe  $= \alpha$  gebildete Winkel; dann gilt die Gleichung:

$$\frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2} = 1,$$

und da  $x = \delta \cdot \cos \nu$  und  $y = \delta \cdot \sin \nu$  ist, so folgt:

$$\frac{\delta^2 \cdot \cos^2 \nu}{\alpha^2} + \frac{\delta^2 \cdot \sin^2 \nu}{\beta^2} = 1.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\beta = \frac{\delta \cdot \sin \nu}{\sqrt{1 - \frac{\delta^2 \cdot \cos^2 \nu}{\alpha^2}}} = \frac{\delta \cdot \sin \nu}{\sqrt{\left(1 + \frac{\delta \cdot \cos \nu}{\alpha}\right) \left(1 - \frac{\delta \cdot \cos \nu}{\alpha}\right)}}.$$

Ich legte nun der Berechnung von  $\beta$  für He rot, gelb und grün folgende Werte für  $\alpha$  (s. S. 34) zugrunde:

He rot  $\left\{ \begin{smallmatrix} 1,61704 \\ 1,61672 \end{smallmatrix} \right\}$  Mittel 1,61688; He gelb  $\left\{ \begin{smallmatrix} 1,62307 \\ 1,62261 \end{smallmatrix} \right\}$  Mittel 1,62284;

He grün  $\left\{ \begin{smallmatrix} 1,63390 \\ 1,63340 \end{smallmatrix} \right\}$  Mittel 1,63365,

für  $\delta$  die oben angegebenen, genau berechneten: 1,63267, 1,63871 und 1,64944. Dann findet man nach obiger Formel:

$$\beta = \begin{cases} \text{He rot} & 1,63830 \\ \text{He gelb} & 1,64437 \\ \text{He grün} & 1,65506. \end{cases}$$

Mit diesen Werten wurden nun die Mittel aus den entsprechenden, für  $\gamma$  gefundenen Zahlen (S. 34) combinirt, welche sind:

$$\gamma = \begin{cases} \text{He rot} & 1,70815 \\ \text{He gelb} & 1,76676 \\ \text{He grün} & 1,94936. \end{cases}$$

Aus  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ergibt sich dann nach der Formel  $\operatorname{tg} V = \frac{\sqrt{\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\beta^2}}}{\sqrt{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{\gamma^2}}}$  zunächst:

$$2V = \begin{cases} \text{He rot} & 59^\circ 57' 6'' \\ \text{He gelb} & 48 \quad 9 \quad 44 \\ \text{He grün} & 34 \quad 44 \quad 40 \end{cases}$$

und hieraus (nach  $\sin E = \beta \cdot \sin V$ ):

$$2E = \begin{cases} \text{He rot} & 109^\circ 52' 44'' \\ \text{He gelb} & 84 \quad 16 \quad 56 \\ \text{He grün} & 58 \quad 13 \quad 2 \end{cases}$$

Die Differenz zwischen den oben für  $\beta$  berechneten und den aus den betreffenden Ablenkungen nach der einfachen Formel abgeleiteten kleineren Brechungsexponenten ist fast constant: 0,00557, 0,00563 und 0,00556, im Mittel 0,00559. Fügt man deshalb 0,00559 zu dem betreffenden kleineren Brechungsexponenten für  $H$  rot hinzu, so erhält man sehr nahe den entsprechenden Wert für  $\beta$ :  $1,63346 + 0,00559 = 1,63905$ . Für  $\alpha$  und  $\gamma$  hat man hier nach S. 31 1,61746 und 1,71378. Hieraus berechnet sich  $2V = 58^\circ 37' 4''$  und  $2E = 106^\circ 42' 28''$ .

Auch für  $H$  blau (486) kann man annähernd richtige Zahlen für  $2V$  und  $2E$  erhalten. Es wurde gefunden  $\alpha = 1,63640$  und für  $\gamma$  der ungefähre Wert 2,030 (s. oben S. 31). Fügt man wiederum 0,00559 zu dem entsprechenden Werte für  $H$  blau, nämlich 1,65219, hinzu, so erhält man  $\beta = 1,65778$ . Hieraus ergibt sich dann  $2V = 30^\circ 22' 56''$  und  $2E = 53^\circ 46' 30''$ . Im folgenden sind die abgekürzten Zahlen für  $2V$  und  $2E$  noch einmal, nach abnehmender Wellenlänge geordnet, zusammengestellt:

	$2V$	$2E$
He (668)	$59^\circ 57'$	$109^\circ 52\frac{3}{4}'$
H (656,3)	$58\ 37$	$106\ 42\frac{1}{2}$
He (588)	$48\ 9\frac{1}{2}$	$84\ 17$
He (502)	$34\ 41\frac{1}{2}$	$58\ 43$
H (486)	$30\ 23$	$53\ 46\frac{1}{2}$

Es war mir möglich, an ein paar kleinen Platten wenigstens eine angenäherte Bestimmung von  $2E$  für einzelne Lichtarten auszuführen; ich fand für  $Li$  (671) ca.  $144^\circ$ , für  $Na$  ca.  $86\frac{1}{2}^\circ$ , für blaues Glas ca.  $56^\circ$ . Diese Werte erscheinen im Vergleiche mit den obigen ein wenig zu groß. Nach V. v. Lang<sup>1)</sup> soll  $2E$  für rot  $88^\circ$ , für grün  $68^\circ$  betragen. Trägt man diese letzteren Zahlen in die graphische Darstellung des Verlaufes von  $2E$  in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge ein (s. unten), so fällt  $88^\circ$  etwa auf die Wellenlänge 600,  $68^\circ$  auf 535. Erstere liegt schon im orangeroten, letztere hingegen im grünen Teile des Spectrums.

Entsprechend dem Umstande, daß  $\gamma$  mit abnehmender Wellenlänge so stark wächst, nimmt, wie obige Zusammenstellung zeigt, der Winkel der optischen Axen in demselben Sinne außerordentlich rasch ab. Stellt man dieses Verhältnis für  $2E$  oder  $2V$  graphisch dar, indem man auf einer Geraden die einzelnen Wellenlängen als Abscissen abträgt und die zugehörigen Werte von  $2E$  oder  $2V$  als Ordinaten einzeichnet, so bemerkt man, daß der Verlauf der letzteren sehr angenähert je einer Geraden entspricht. Verlängert man diese Linien (als Gerade betrachtet), so schneiden sie die Abscissenaxe etwa bei der Wellenlänge 340, also dort, wo das zweite Absorptionsband (s. oben S. 29) liegt. Da aber die Beobachtung bezw.

1) V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Ak. d. Wiss., Wien 1858, 31, 94.

Berechnung des Winkels der optischen Axen nicht unter die Wellenlänge 486 hinabging, so wäre es wohl möglich, daß die Linien, welche den Verlauf von  $2E$  und  $2V$  darstellen, sich unterhalb 486 krümmten und sich nach der Mitte des ersten Absorptionsbandes, bei etwa 430 Wellenlänge, hinneigten. Wahrscheinlich findet dann von da ab für die weiteren ultravioletten Strahlen wieder ein Anwachsen des Winkels der optischen Axen statt, indem, entsprechend den zu erwartenden Verhältnissen der anomalen Dispersion, der Brechungsexponent  $\gamma$  im Absorptionsgebiete plötzlich fällt, um darauf allmählich wieder zu steigen.

## II. Baryumplatincyānür $BaPtCy_4 \cdot 4H_2O$ .

(Baryumtetracyanoplatinoat-Tetrahydrat.)

Monoklin;  $a : b : c = 0,86928 : 1 : 0,47928$ ;  $\beta = 103^\circ 54'$ . Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $t\{10.44.55\}$ . —  $(100) : (110) = 40^\circ 9\frac{1}{2}'$ .

Nach den Angaben von Murmann und Rotter<sup>1)</sup> ist die Doppelbrechung positiv, optische Axenebene  $(010)$ ; die erste Mittellinie bildet mit der Verticalaxe  $c$   $40^\circ 20'$  im spitzen Winkel  $\beta$ , liegt also sehr nahe in der Richtung der Prismenkante, nach welcher die Krystalle gestreckt sind. Nach Des Cloizeaux<sup>2)</sup> ist  $2E$  für rot  $35^\circ 43'$ , für gelb  $34^\circ 46'$ , für grün  $27^\circ 46'$ .

Von diesem Salze fand ich unter meinen Krystallen nur einen, welcher sich wegen der Durchsichtigkeit und der guten Beschaffenheit der Flächen zur Bestimmung von Brechungsexponenten mittels der Prismenmethode eignet. Er ist sehr klein, noch nicht 1 mm dick und zeigt die Flächen  $\{100\}$  und  $\{110\}$ , welche genau den berechneten Winkel von  $43^\circ 50\frac{1}{2}'$  bzw.  $40^\circ 9\frac{1}{2}'$  bilden, der als brechender Winkel fungiert. Wenngleich mit Hilfe dieses winzigen Prismas keine Hauptbrechungsexponenten bestimmt werden konnten, so darf man doch annehmen, daß die beiden Wellen, entsprechend obigen Angaben, fast genau parallel und senkrecht zur Verticalaxe bzw. zur ersten Mittellinie schwingen, was auch durch die Beobachtung bestätigt wurde. Es handelte sich aber für mich wesentlich darum, zu constatieren, daß hier, ebenso wie beim Calciumsalze, eine ausnahmsweise große und mit der abnehmenden Wellenlänge wachsende Dispersion für den größten Brechungsexponenten vorhanden ist.

Die im folgenden mitgeteilten, mit Hilfe dieses Prismas erhaltenen Zahlen sind nach der einfachen Formel berechnet; es wurde also nicht in jedem Falle auch der Einfallswinkel bestimmt. Daß eine solche Bestimmung hier auch kaum zu genaueren Werten für die Brechungsexponenten führt,

1) Murmann und Rotter, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss., Wien 1859, **34**, 484.

2) Des Cloizeaux, Annales de mines 1833, (5) **14**, 393. Mem. d. Sav. étr. Acad. Paris 1867, **18**, 639.

wurde vorher für ein paar Fälle festgestellt. Ich bestimmte nämlich (als Mittel aus mehreren Ablesungen) für *He* rot (668) die Ablenkung der weniger stark gebrochenen, senkrecht zur Prismenkante schwingenden Welle nebst dem Einfallswinkel (Eintrittsfläche (110)), desgleichen für *He* gelb (587) die Ablenkung der stärker gebrochenen, parallel zur Prismenkante schwingenden Welle nebst dem Einfallswinkel und fand:

$$\begin{array}{ll} d \text{ rot} = 29^{\circ} 32\frac{1}{4}' & d \text{ gelb} = 44^{\circ} 23,1' \\ i = 35 \quad 9\frac{1}{2} & i = 40 \quad 38\frac{1}{2} \end{array}$$

Im ersten Falle berechnet sich nach der S. 34 angeführten Gleichung für  $r$   $20^{\circ} 14' 20''$ , im zweiten  $20^{\circ} 1' 16''$ . Hieraus ergeben sich dann die Brechungsexponenten 1,66454 und 1,90248. Berechnet man hingegen nach der einfachen Formel, so erhält man 1,66448 und 1,90242, die Differenz kann demnach für den vorliegenden Zweck unberücksichtigt bleiben.

Auch hier fällt bei der Betrachtung der beiden, durch die Doppelbrechung entstehenden Spectren die große Verschiedenheit derselben auf; während das weniger stark abgelenkte Spectrum verhältnismäßig kurz ist, ist das andere ungemein ausgedehnt, was besonders bei Anwendung von Heliumlicht schön hervortritt. Indessen wird auch hier die Beobachtung der Ablenkung der verschiedenen Strahlen wesentlich beschränkt durch das starke Absorptionsvermögen des Baryumplatincyanürs für kurzwelliges Licht, womit für die stärker gebrochenen Wellen wiederum die (blaue und violette) Oberflächenfarbe zusammenhängt.

Sehr dünne Krystalle, wie sie sich bei den Versuchen von König zwischen den Glasplatten absetzten, zeigten für senkrecht zur Prismenkante schwingendes Licht keine merkliche Absorption, während sie in parallel zur Längsrichtung schwingendem Lichte grün erschienen und das blauviolette Ende des Spectrums von einer bestimmten Stelle im Blauen hinter der *F*-Linie an absorbierten. Eine Verschiedenheit der Absorption je nach der Dicke war nicht zu bemerken. Derselbe Strahl, für den dieselbe stattfand, wurde mit dem für diese Substanz charakteristischen blauen Metallglanze reflectiert. Bei dickeren Krystallen erleiden indes auch die senkrecht zur Längsrichtung schwingenden Strahlen eine sogenannte allmähliche Absorption, weshalb die Krystalle in nach der genannten Richtung schwingendem Lichte gelb gefärbt erscheinen. Ein deutlicher Dichroismus ist dabei nicht zu beobachten.

Läßt man gewöhnliches Tageslicht durch einen nicht zu dünnen Krystall des Salzes gehen, so bemerkt man im Spectrum desselben starke Absorption von Violett und Blau, das Absorptionsgebiet reicht etwa bis zur Mitte zwischen Linie *F* und *b*, also etwa bis zur Wellenlänge 500. Betrachtet man in gleicher Weise das Spectrum einer Heliumröhre, so erscheint die auf die grüne folgende erste blaue Linie (492) schon stark geschwächt;

bei dickeren Krystallen ist sie ganz absorbiert, wie auch die folgenden blauen und violetten Linien. Von den beiden Hauptwasserstofflinien wird nur die rote durchgelassen, während die blaue (486) absorbiert wird; die Grenze des Absorptionsgebietes liegt also zwischen  $\lambda = 486$  und  $\lambda = 492\mu\mu$ .

Im folgenden sind die (nach der einfachen Formel berechneten) an dem erwähnten Prisma ermittelten Brechungsexponenten zusammengestellt.

	Kleinerer Brech.-Exp.:	Größerer Brech.-Exp.:
<i>He</i> rot (706)	—	1,78726
<i>Li</i> (671)	1,66449	1,80744
<i>He</i> rot, intensiv, (668)	1,66412	1,81114
<i>H</i> rot (656,3)	1,66532	1,82019
<i>Na</i> (589,6)	1,67059	1,89820
<i>He</i> gelb (588)	1,67067	1,90182
<i>Tl</i> (535)	1,67763	2,03689
<i>He</i> grün, schwach, (505)	—	2,22150
<i>He</i> grün, intensiv, (502)	1,68335	2,25379
<i>He</i> blau (492)	—	2,36392

Die Doppelbrechung wächst hier mit abnehmender Wellenlänge noch stärker als bei  $\alpha$  und  $\gamma$  des Calciumsalzes; die Differenz der beiden Brechungsexponenten beträgt für *Li* 0,14295, für *He* grün (502) 0,57044. Dieses Ansteigen tritt besonders deutlich bei der graphischen Darstellung des Verlaufes der Brechungsexponenten hervor; man bemerkt dabei, daß der kleinere Brechungsexponent wieder ungefähr in Form einer geraden Linie, der größere hingegen in der einer sich stark aufbiegenden Curve ansteigt, deren steiler Teil sich auch hier an diejenige Region des Spectrums anlehnt, welche von den Krystallen des Baryumplatincyanürs absorbiert wird.

Wegen der sehr nahe gleichen Lage der ersten Mittellinie und der Verticalaxe der Krystalle wird man die größeren Brechungsexponenten, entsprechend den annähernd parallel zur Axe *c* schwingenden Wellen, als  $\gamma$  sehr nahe kommend betrachten können. Der kleinere Brechungsexponent liegt dann zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , nähert sich aber  $\beta$  mehr als  $\alpha$ . Zieht man nun die oben erwähnten Werte für  $2E$  in Betracht, so kommt man zu dem Schlusse, daß hier neben den höheren Werten für  $\gamma$  auch noch die Differenz der beiden Brechungsexponenten  $\alpha$  und  $\beta$  eine kleinere sein müsse als beim Calciumsalze. Hierdurch würde sich die geringere Größe von  $2E$  beim Baryumsalze erklären. Ferner kann man auch hier annehmen, daß der Winkel der optischen Axen in dem, der Baryumverbindung zukommenden Absorptionsgebiete im Blauen und Violetten ein Minimum erreichen wird.



**III. Natriumkaliumplatincyaur**  $NaKPtCy_4 \cdot 3H_2O$ .

(Natriumkaliumtetracyanoplatinoat-Trihydrat.)

Monoklin;  $a : b : c = 0,85694 : 1 : 0,47296$ ;  $\beta = 95^\circ 5'$ . Formen:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ . —  $(010) : (110) = 49^\circ 34'$ .

Dieses orangefarbige, lebhaft blauviolett schillernde Salz bildet, wie die beiden vorher besprochenen, prismatische Krystalle, welche von weißem Lichte einen noch größeren Teil als das Baryumsalz absorbieren. Das Absorptionsgebiet erstreckt sich hier bis ins Grün hinein, fast bis zur Wellenlänge 500 reichend. Es ist deshalb auch nicht mehr möglich, mit Hilfe eines solchen Krystalles als Prisma die der intensiven grünen Heliumlinie (502) entsprechenden Brechungsexponenten zu bestimmen. Nur für *He* rot (668), *H* rot (656,3) und *He* gelb (588) wurden an zwei Prismen (100) : (110) — mit I und II bezeichnet — die beiden Brechungsexponenten ermittelt, außerdem einmal der kleinere Brechungsexponent für *Na*-Licht. Es war sehr schwierig, hierzu geeignete, d. h. durchsichtige und zugleich mit guten Flächen versehene Krystalle zu finden. Die Doppelbrechung bezw. die hier erscheinende Differenz der beiden, bei Einstellung auf das Minimum der Ablenkung und Berechnung nach der einfachen Formel erhaltenen Zahlen ist wiederum bedeutend größer als beim Baryumsalze. Ich erhielt folgende Werte:

	Kleinerer Brech.-Exp.:	Größerer Brech.-Exp.:
<i>He</i> rot	1,60113 ca. (II)	1,89145 (II)
<i>H</i> rot	1,60216 (II)	1,90733 (II)
<i>Na</i>	1,60971 (I)	—
<i>He</i> gelb	1,60759 (II)	2,06786 (II)

Die Schwingungsrichtung ist bei der weniger stark abgelenkten Welle anscheinend senkrecht, bei der stärker abgelenkten parallel zur Prismenkante bezw. Verticalaxe. Im allgemeinen sind diese Bestimmungen wohl nicht so genau wie die an den beiden anderen Salzen gemachten. Auch fällt es auf, daß der an I erhaltene Wert für *Na*-Licht größer ist als der an II gefundene für Helium gelb; eigentlich sollte es umgekehrt sein. Doch weichen auch die brechenden Winkel  $A$  in beiden Fällen ziemlich stark von einander ab (I  $49^\circ 33\frac{1}{2}'$ , II  $49^\circ 46'$ ), und bei II ist die Differenz von dem berechneten Werte  $49^\circ 34'$  eine beträchtliche.

Während der Unterschied der beiden Brechungsexponenten für *He* rot 0,29032 beträgt, ist derselbe bei *He* gelb schon auf 0,46027 gewachsen; der größere Brechungsexponent steigt also mit abnehmender Wellenlänge außerordentlich rasch, und die entsprechende Curve lehnt sich auch hier ohne Zweifel mit ihrem steilsten Teile an das sehr ausgedehnte Absorptionsgebiet an. Die Differenz der von mir ermittelten größten Brechungsexponenten *He* gelb und *He* rot beträgt für die drei Körper:

Calciumsalz:	Baryumsalz:	Natriumkaliumsalz:
0,05864	0,09068	0,17644

Dabei darf man im letzteren Falle nach der Lage der optischen Axenebene und der ersten Mittellinie den größten Brechungsexponenten gleichfalls als mit  $\gamma$  wenigstens sehr nahe übereinstimmend betrachten; denn nach Grailich<sup>1)</sup> liegt die Axenebene ungefähr senkrecht zur Kante von {011} und die erste Mittellinie in (010). Ein senkrecht zur Verticalaxe geführter Schliff zeigte fast in der Mitte des Gesichtsfeldes das Bild der optischen Axen. Daß es sich aber hier in der Tat um den größten Brechungsexponenten  $\gamma$  handelt, geht daraus hervor, daß die optische Mittellinie positiv (und nicht, wie angegeben wird, negativ) ist; davon kann man sich mit Hilfe des Glimmerblättchens sogleich überzeugen. Die Verhältnisse sind demnach in dieser Beziehung analog denen der beiden anderen Salze. Was aber auffällt, ist der sehr kleine Winkel der optischen Axen. Bei der directen Messung von  $2E$  mit Hilfe der eben erwähnten (sehr kleinen) Platte erhielt ich für  $Na$   $407'$ , für  $Li$   $408'$ , für das Licht einer Leuchtgasflamme  $4044'$ . Es wollte mir nicht gelingen, mit Sicherheit eine Verschiedenheit dieses Winkels mit der Farbe zu constatieren. Dennoch möchte ich annehmen, daß auch hier eine Abnahme von  $2E$  mit abnehmender Wellenlänge stattfindet. Wahrscheinlich stehen — neben dem großen Werte für  $\gamma$  — die beiden Brechungsexponenten  $\alpha$  und  $\beta$  einander sehr nahe, wodurch eben der Winkel der optischen Axen ein so kleiner wird. Die Verhältnisse nähern sich deshalb schon mehr denen eines optisch einaxigen Körpers.

**Zusammenfassung.** Die besprochenen drei Doppelcyanüre bilden eine interessante (optisch positive) Gruppe, innerhalb welcher das ungewöhnliche Verhalten, betreffend Absorption und Oberflächenfarbe, Doppelbrechung und Dispersion nebst Winkel der optischen Axen sich in bestimmter Weise und gleichsam stufenweise ändert. Mit der nach dem Grünen hin wachsenden auswählenden Absorption wächst auch die Doppelbrechung. Der Brechungsexponent  $\gamma$ , welcher den am stärksten absorbierten Strahlen entspricht, steigt nach dem Absorptionsgebiete hin ungemein stark an, was auf anomale Dispersion hindeutet. Dabei ist in diesem Gebiete selbst wieder ein plötzliches Abfallen von  $\gamma$  und jenseits desselben ein allmähliches Ansteigen zu erwarten, wenngleich ein solches, als im ultravioletten Teile auftretend, hier nicht direct beobachtet werden konnte. Gleichzeitig nimmt, wenigstens beim Calcium- und Baryumsalze, der Winkel der optischen Axen vom Roten bis Grünen bzw. Blauen hin stark ab, während eine solche Abnahme für das Natriumkaliumsalz zwar nicht beobachtet werden konnte, indessen wahrscheinlich stattfindet. Doch zeigt sich eine weitere Regel-

<sup>1)</sup> Grailich, Kryst.-opt. Untersuchungen, Preisschr., Wien 1858, S. 413.

mäßigkeit für alle drei Körper darin, daß die Winkel der optischen Axen im allgemeinen um so kleiner sind, je größer  $\gamma$  im Verhältnisse zu den anderen Brechungsexponenten ist und je rascher es mit abnehmender Wellenlänge ansteigt. Gleichzeitig ist anzunehmen, daß  $\alpha$  und  $\beta$  beim Baryum- und beim Natriumkaliumsalze einander näher liegen, als beim Calciumsalze, und daß für das Natriumkaliumsalz zuletzt Verhältnisse resultieren, welche denen eines optisch einaxigen Körpers schon recht nahe kommen.

**Zusatz.** Es gibt noch eine Reihe von anderen Platindoppelcyanüren, welche sich in ihrem optischen Verhalten, soweit es die bis jetzt vorliegenden Untersuchungen erkennen lassen, an die hier behandelten Körper anschließen. Dahin gehören Yttrium-, Gadolinium- und Erbiumplatincyanür  $Y_2Pt_3Cy_{12} \cdot 24H_2O$ ,  $Gd_2Pt_3Cy_{12} \cdot 24H_2O$  und  $Er_2Pt_3Cy_{12} \cdot 24H_2O$ , ferner Magnesiumplatincyanür  $MgPtCy_4 \cdot 7H_2O$ , sowie Kalium- und Lithiumkaliumplatincyanür  $K_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$  und  $LiKPtCy_4 \cdot 3H_2O$ . Die drei ersteren krystallisieren rhombisch und sind isomorph, ihre Doppelbrechung ist positiv, Ebene der optischen Axen (010) und erste Mittellinie  $c$  ( $2E$  für rot nach Topsøe  $27^\circ$ — $28^\circ$ ,  $\rho > v$ ). Die Körperfarbe ist rot, die Oberflächenfarbe grün metallisch. Da ich über ein paar gute Krystalle des Yttriumsalzes<sup>1)</sup> verfügte, so beobachtete ich daran die »allmähliche« bezw. die für die innerhalb der Basis schwingenden Strahlen geltende Absorption und die Größe des Winkels der optischen Axen für Lithium- und Natriumlicht. Eine dünne Spaltungsplatte nach (004) zeigt vor dem Spectralapparate im durchfallenden Tageslichte vollkommene Absorption vom Violetten bis ins Gelbe hinein und zwar bis dicht vor die Doppellinie  $D$ . Wählt man eine Natriumflamme als Lichtquelle, so scheint deshalb die  $D$ -Linie noch hell hindurch. König bemerkt dementsprechend über die bei seinen Versuchen erhaltenen roten Krystalle: »die rote Färbung entstand durch eine Absorption, welche hinter  $D$  etwa um ein Drittel des Zwischenraumes zwischen  $D$  und  $E$  begann und von hier an vollständig war«. Den Winkel  $2E$  fand ich an einer Platte bei directer Messung für Lithiumlicht zu  $28^\circ 36'$  (d. i. etwas größer als der von Topsøe für rot angegebene Wert  $27^\circ 8'$ ), für Natriumlicht zu  $23^\circ 22'$ . Ein äußerst dünnes basisches Plättchen ließ auch noch eine annähernde Bestimmung für grünes und blaues Glas zu, indem das letztere bei Beleuchtung mit Tageslicht auf das Ocular des mit einer Axenwinkelscala versehenen Mikroskopes gelegt wurde. So fand ich für Grün ca.  $47^\circ$ , für Blau ca.  $43^\circ$ . Wie man sieht, ist auch hier

<sup>1)</sup> Hier handelt es sich nur um die gewöhnliche, in großen Krystallen zu erhaltende Modification dieser Substanz. Andere, wohl sämtlich im Vergleiche mit dieser labile Modificationen beobachtet man bei der Krystallisation der wässrigen Lösung unter dem Mikroskope oder bei den von König ausgestellten Versuchen (vergl. hierüber meine eingangs citierte Abhandlung in dieser Zeitschrift).

die Abnahme von  $2E$  mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes beträchtlich. Der Winkel der optischen Axen dürfte hier ebenfalls im Absorptionsgebiete ein Minimum erreichen.

Das Magnesiumsalz krystallisiert tetragonal, zeigt aber — was bei der Verdreifachung seiner Formel hervortritt — eine ganz ähnliche chemische Constitution und ganz ähnliche Winkelverhältnisse und Spaltbarkeit wie das Yttriumsalz; es steht zu diesem im Verhältnisse der Morphotropie. Dementsprechend ist seine Doppelbrechung positiv, die Körperfarbe rot, die Oberflächenfarbe grün metallisch; über die Brechungsexponenten weichen die vorhandenen Angaben von einander ab (s. oben S. 24). Eine erneute und genaue optische Untersuchung dieses Salzes wäre sehr erwünscht.

Kalium- und Lithiumkaliumplatincyannür krystallisieren beide rhombisch, ihre prismatischen Krystalle sind ebenfalls optisch positiv, optische Axenebene ist (100), erste Mittellinie  $c$ . Beim Kaliumsalze ist nach Des Cloizeaux  $2E = 78^\circ$  für Rot,  $40^\circ$  für Blau; beim Lithiumkaliumsalze nach Grailich ebenfalls  $\varrho > \nu$ ,  $2E = \text{ca. } 60^\circ$  (s. auch die oben mitgeteilten Beobachtungen von König). Diese beiden Verbindungen schließen sich in ihrem Verhalten, wie es scheint, besonders nahe an Calcium- und Baryumplatincyannür an, während die drei erstgenannten, rot durchsichtigen und grün metallisch schillernden Körper gewissermaßen eine Fortsetzung der Reihe darstellen in dem Sinne, als bei ihnen das Absorptionsgebiet bis nahezu oder ganz an den roten Teil des Spectrums heranreicht. Es wäre gewiß von Interesse, alle diese wie auch andere ähnliche Verbindungen hinsichtlich ihrer Absorptions-, Brechungs- und Dispersionerscheinungen noch eingehender zu untersuchen, und es ist meine Absicht, eine solche Untersuchung nach Erlangung geeigneten Materials anzustellen.

#### Zusatz zu S. 34 oben.

Hier wie überhaupt in dieser Abhandlung wurde mit fünfstelligen Logarithmen gerechnet, welche für den vorliegenden Zweck hinreichende Genauigkeit bieten.

# V. Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einflusse der Lichtstrahlung.

Von

F. M. Jaeger in Zaandam (Holland).

§ 1. Seit einiger Zeit beschäftigt <sup>1)</sup> mit einer experimentellen Prüfung der Theorien von Riecke<sup>2)</sup>, Thomson<sup>3)</sup>, Drude<sup>4)</sup> und Lorentz<sup>5)</sup>, bezüglich des angeblichen constanten Verhältnisses zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit metallischer Leiter, gehörte in den Rahmen meiner Untersuchung auch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des krystallisierten, schlecht leitenden Antimonits in den verschiedenen krystallographischen Hauptrichtungen.

Die Substanz gehört zu den sehr schlechten Leitern, wie schon Bäckström<sup>6)</sup> in seiner bekannten Arbeit über die elektrische und thermische Leitfähigkeit des Eisenglanzes en passant erwähnt, und wie auch neulich Cesàro<sup>7)</sup> durch vergleichende, qualitative Versuche ermittelte. Tatsächlich beobachtete ich an diversen Antimonitpräparaten von Shikoku in Japan specifische Widerstände von 500 bis 20 000 Millionen Ohm.

1) F. M. Jaeger, Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 1906, p. 799 en p. 89 (Juni); Archiv. d. Sciences phys. et nat. de Genève (4), 22, 240.

2) E. Riecke, Ann. d. Phys. u. Chem. 1898, 66, 353, 345, 4199; ebenda 1900, 2, 835.

3) J. J. Thomson, Rapp. du Congrès Phys. Paris 1900, 3, 188.

4) P. Drude, Ann. d. Phys. 1900, 1, 566; 3, 369.

5) H. A. Lorentz, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1904—1905, p. 493, 565, 740.

6) H. Bäckström und K. Ångström, Ofvers. K. Vetensk. Akad. Förh. 1888, 8, 533; ebenda 1894, 10, 545.

7) G. Cesàro, Bull. d. l. Classe d. Sc. de l'Acad. Roy. de Belgique 1904, p. 115; Ref. diese Zeitschr. 42, 200.

Während dieser Versuche, welche eine sehr sorgsame Aufstellung und eine große Empfindlichkeit meiner Meßinstrumente erforderten, stieß ich auf eigentümliche Schwierigkeiten. Nicht nur, daß bei diesem schlecht leitenden Minerale das Ohmsche Gesetz nicht mehr zutrifft, weil sich der spezifische Widerstand als eine Function der elektromotorischen Kraft herausstellt, — aber sogar bei gleicher Potentialdifferenz gestaltete sich dieser Widerstand jeden Tag innerhalb weiter Grenzen schwankend, ohne daß ein strenger Zusammenhang zwischen diesen Änderungen und jenen der Temperatur usw. herauszufinden war<sup>1)</sup>).

§ 2. Durch einen Zufall aber fand ich nach längerem Suchen endlich, daß die Ursache dieser Störungen gelegen war in der interessanten Tatsache, daß das spezifische Leitungsvermögen des Antimonits außerordentlich stark erhöht wird durch Beleuchtung mit Licht von bestimmter Wellenlänge. Schon die Öffnung der Gardinen meines Laboratoriums an einem nebligen Tage genügte, um den elektrischen Widerstand merklich zu verringern. Durch specielle Versuche wurde die Tatsache endgültig festgestellt und dann das neu entdeckte Phänomen systematisch verfolgt.

§ 3. Ursprünglich arbeitete ich mit Stäben von Antimonit, welche in Paraffin eingeschmolzen waren und deren Ende durch Quecksilberelektroden mit einer Stromquelle (Dynamo) verbunden waren.

Das benutzte Thomson-Galvanometer war nach der bekannten von H. W. Julius herrührenden Methode schwingungsfrei aufgehängt und seine Empfindlichkeit so gesteigert worden, daß ein Strom von 0,000 000 000 1 Ampère noch ganz gut bestimmbar war mittels subjectiver Ablesung und mit einer Distanz von Scala und Galvanometer, welche 2 m betrug<sup>2)</sup>.

Selbst das Licht, welches erst die dicke Schicht Paraffin passieren mußte, war noch genügend, den Effect sehr deutlich zu zeigen, wie die folgenden Versuche beweisen mögen:

Stab von japanischem Antimonit, parallel der *b*-Axe geschnitten.

Potentialdifferenz des Dynamos = 35 Volt.

Doppelter Ausschlag des Galvanometers = 214 mm im Dunkeln.

Eine gewöhnliche 110 Voltglühlampe, in 2 m Distanz, gab eine Vergrößerung des Ausschlages von 8 mm = 3,7% oder ungefähr in diesem Falle eine Verkleinerung des Widerstandes um 53 Millionen Ohm.

Auf 4 m Distanz war die Vergrößerung 22 mm = 10%; auf 0,5 m Distanz um 40 mm = 18,7%, und wenn das Licht in die Nähe des Antimonits gebracht wurde, war die Vergrößerung mehr als 440 mm = circa 206%, oder hier ungefähr eine Verringerung des Widerstandes um 950 Millionen Ohm.

<sup>1)</sup> F. M. Jaeger, Proceed. Roy. Acad. of Sc. Amsterdam 1907, p. 810 (Februari).

<sup>2)</sup> Der innere Widerstand des Galvanometers betrug 6684 Ohm.

Bedeckter Himmel gab auf 4 m Abstand vom Fenster eine Vergrößerung des Ausschlages von ca. 4 0/0.

§ 4. Bei diesen Versuchen kam nur sehr wenig Licht durch das Paraffin zum Antimonit. Ich habe darum später Versuche angestellt, indem ich mich bemühte, unbedeckte Stücke des Minerals in bequemer Weise zu befestigen.

So habe ich eine »Antimonitzelle« hergestellt, welche aus zwei 4 dm langen Messingstäbchen besteht, beide mit einer Grube versehen und mittels dünner Spaltlamellen nach {040} überbrückt, indem in den genannten Gruben Woodsche Legierung eingeschmolzen und so die Lamellen mit dem Messing verbunden wurden. Eine solche Combination, ca. 42 cm lang, bei 0,5 cm Breite der Lamellen, besaß einen Widerstand von  $28\frac{1}{2}$  Millionen Ohm. Das Ganze wurde in Paraffin eingegossen, unter Freihaltung des Antimonits, und in einer kleinen Dose aus Ebonit befestigt. Die Dose kann beiderseits durch Schiebedeckel geöffnet werden, wie eine photographische Cassette, und farbige Gläser können zwischen die Deckel und das Präparat beiderseits eingeschoben werden.

Eine andere Zelle enthält ein Stäbchen Antimonit in zwei kleinen kupfernen Klemmen, in welchen jenes mit Woodscher Legierung befestigt wurde. Das Ganze steht zwischen zwei Glasstützen auf einem Stück Paraffin, und ein kleiner Spiegel reflectiert das Licht auch von unten her auf das Stäbchen. Indem der ganze Apparat ringsum mit einem hexaëdrischen Glaskasten umgeben wurde, war es möglich, den Einfluß der diversen Farben zu demonstrieren. Meine Zelle dieser Art hat einen Widerstand von 540 Millionen Ohm.

§ 5. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß alsdann im großen und ganzen die Erscheinungen bei jeder Versuchsanordnung völlig analog sind. Während strahlende Wärme und ultrarote Strahlung fast keine oder erstere bei einigen Stücken Antimonit sogar einen negativen Einfluß hatte, liegt das Maximum der Wirkung im sichtbaren Rot des Spectrums.

Der Einfluß der grünen Strahlen aber ist fast verschwindend klein bei gleicher Intensität; hier liegt ein Minimum der Wirkung, denn im Blau ist der Einfluß wieder recht groß geworden. Dagegen haben die von Cadmiumpolen herrührenden ultravioletten Strahlen wieder eine ganz geringe Wirkung. Es scheint demnach die Abhängigkeit von Wirkung und Wellenlänge durch eine periodische Function dargestellt zu werden, deren drei Minima im Ultrarot, im Grün und im Ultraviolett liegen und deren zwei Maxima im Rot und Blau vorhanden sind.

Im Mittel fand ich für diese diversen Strahlungen:

Wenn die Lampe (elektrische Glühlampe von 110 Volt) 46 cm vom Präparate entfernt ist, steigt das Leitungsvermögen

im weißen	Lichte bis zu 210 %	seines ursprünglichen Wertes,
im roten	- - - 205 %	- - -
im orangefarbigen	- - - 130 %	- - -
im grünen	- - - 118 %	- - -
im blauen	- - - 175 %	- - -

Besondere Versuche zeigten, daß die einzelne Lichtstrahlung keinen elektrischen Strom im Stabe erzeugt. Erhöhung der Temperatur wirkt nur schwach und bei diversen Stücken des Minerals oft in entgegengesetzter Richtung. Bei einigen fand ich eine deutliche Zunahme des Widerstandes durch die Wärme, bei anderen dagegen eine sehr geringe Vergrößerung des ursprünglichen Galvanometerauschlages. Vielleicht hängt dies mit der kristallographischen Orientierung der gebrauchten Stückchen zusammen.

Der Lichteffect ist procentisch in allen drei kristallographischen Hauptrichtungen ganz analog. Bemerken muß ich aber, daß der spezifische Widerstand bei dauerndem Durchleiten des Stromes stets kleiner wird. Wenn man die Lichtquelle entfernt, so geht das Leitungsvermögen erst schnell, dann langsamer, fast auf den ursprünglichen Wert zurück. Die »Trägheit« des Minerals ist viel geringer als beim Selen: in ca. 20 Minuten ist der ursprüngliche Zustand gewöhnlich wieder hergestellt.

§ 6. Höchst rätselhaft aber ist nun das Verhalten des Körpers, wenn man ihn schmilzt und dann kristallinisch erstarren läßt, und auch, wenn man das Mineral fein pulvert. Im ersteren Falle wird der spezifische Widerstand des Krystallaggregates<sup>1)</sup> einige tausendmal kleiner, während gleichzeitig die Lichtempfindlichkeit total verschwunden ist und auch nicht mehr zurückerhalten wird. Diese Tatsache ist deshalb so sonderbar, weil, wie oben gesagt, der Effect bei den großen Krystallen in allen Richtungen ungefähr in gleicher Weise auftritt.

Im zweiten Falle ändert sich der Widerstand nicht beträchtlich, aber auch das gepulverte Mineral hat seine Lichtempfindlichkeit total verloren!

Daraus kann nur geschlossen werden, daß die Erscheinung nur der makrokrystallinischen Structur eigen ist; vielleicht hängt sie zusammen mit den Erscheinungen der Spalt- und Gleitflächen, welche am Antimonit so typisch auftreten.

Wenn es sich, wie beim Selen, um eine Gleichgewichtsverschiebung beim Übergange zweier krystallinischer Modificationen handelte, so wäre nicht einzusehen, warum der geschmolzene und wieder krystallisierte oder auch der feingepulverte Antimonit nicht ebenso gut die Erscheinung zeigen würde! Von einer Umwandlungstemperatur ist hier auch nichts bekannt;

<sup>1)</sup> Die Kryställchen stehen mit der *c*-Axe gewöhnlich  $\perp$  zu den Abkühlungsflächen des Gefäßes.



höchstens könnte es sich um eine oberflächliche Transformation in das amorphe  $Sb_2S_3$  handeln, wie es z. B. auch die Lösungen des Schwefels unter dem Einflusse des Lichtes zeigen<sup>1)</sup>. Aber auch dann ist nicht ersichtlich, warum die Krystalle sich anders verhalten, je nachdem sie groß oder klein sind.

§ 7. Obgleich der Antimonit von Shikoku (Ichinokawa) in Japan als sehr rein angegeben wird, so enthält er doch nur 98%  $Sb_2S_3$ , wie verschiedene Analysen ergaben (97,5% bis 98,4%). Das Übrige wird von  $Ca$ ,  $Ba$  und namentlich  $Sr$  gebildet, während auch  $Fe$  und  $SiO_2$  (als in- cludierte Quarzkryställchen) gefunden wurden. Die mikrochemische Analyse (Kley) ergab obendrein noch Spuren von  $Zn$  und  $Co$ . Durch Versuche wurde festgestellt, daß die eventuelle Anwesenheit der phosphoreszierenden Ver- bindungen  $CaS$ ,  $SrS$  usw. nicht die Ursache der Erscheinungen sein kann. Selen und Tellur sind nicht anwesend, nur noch eine kaum wahrnehmbare Menge eines unlöslichen Silicates. Deshalb ist die Lichtwirkung, welche hier beschrieben worden ist, mir vorläufig noch ein totales Rätsel.

Ich kann noch erwähnen, daß auch die Schwingungsrichtung des ein- fallenden, polarisierten Lichtes keinen merklichen Einfluß ausübt, wie man hätte erwarten können, indem diese Schwingungsrichtung mit der einen oder der anderen optischen Hauptrichtung zusammenfiel<sup>2)</sup>. Spätere Unter- suchungen müssen dies alles noch aufklären. Jedenfalls ist die Licht- empfindlichkeit dieses Minerals eine Tatsache, welche auch von den Tech- nikern berücksichtigt zu werden verdient, besonders, weil man beliebig große Potentialdifferenzen bei »Antimonitzellen« verwenden kann, was beim Selen nicht zutrifft, und weil die Trägheit hier so viel kleiner ist als dort<sup>3)</sup>.

1) Rankin, Journ. of phys. Chemistry 1907, 11, 4.

2) Obgleich keine Erklärung für die minimale Wirkung des grünen Lichtes, so sei hier erinnert an den Befund Müllers (N. Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 17, 487), wonach auch die Brechungsindices und die Doppelbrechung des Antimonits für grüne Strahlen minimale Werte ergeben.

Von mehr Interesse in bezug auf die hier erwähnten Tatsachen ist die neulich von Hutchinson (diese Zeitschr. 43, 464) veröffentlichte Untersuchung, welche ergibt, daß der Antimonit für die roten Strahlen am meisten durchlässig ist.

3) Die Firma J. W. Giltay in Delft (Holland) ist zurzeit mit der Anfertigung von Antimonzellen zu technischen und wissenschaftlichen Zwecken beschäftigt.

## VI. Über Halogenderivate des Benzophenons und des Di- und Triphenylmethans.

Von

F. M. Jaeger in Zaandam (Holland).

(Mit 9 Textfiguren.)

Im folgenden werden die Krystallformen beschrieben von:

2-Brombenzophenon.

2-4'-Dichlorbenzophenon.

2-4-6-Trichlorbenzophenon.

4-4'-Dichlordiphenylmethan.

4-4'-Dichlordiphenylchlormethan.

Diphenylbrommethan.

Phenylindoxazen.

4-4'-4''-Tribromtriphenylmethan.

4-4'-4''-Trinitrotriphenylcarbinol.

Reductionsproduct aus 4-4'-4''-4'''-Tetrachlorbenzopinakolin.

4-4'-4''-4'''-Tetrachlortetraphenyläthan.

Die meisten dieser Messungen wurden im Receuil d. trav. chim. d. Pay-Bas schon publiciert; es sind aber auch einige Bestimmungen hier zum ersten Male mitgeteilt. In bezug auf schon gemessene Derivate dieser Art sei folgendes bemerkt:

Über **Benzophenon** selbst findet man Angaben in dieser Zeitschr. 1, 423, 11, 80; 24, 546; 36, 544; 39, 424 und 41, 294.

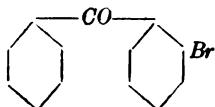
Über **Benzopinakon** ebenda 40, 409.

Über **p-Oxybenzophenon** ebenda 40, 406.

Über **Triphenylmethan** diese Zeitschr. 5, 478; 9, 546; **Triphenylcarbinol**, ebenda 5, 479; **Triphenylbrommethan**, ebenda 9, 549; **Ester des Triphenylcarbinols**, ebenda 25, 464; 38, 542; 40, 638; **Tri-p-Chlortriphenylmethan**, ebenda 38, 96; **Triphenylmethanbenzol**, ebenda 9, 545; **Trans. Chemic. Soc.** 1906, 89, 4048; **Tetraphenyläthanbenzol**, ebenda 9, 540.

## 2-Brombenzophenon.

Struktur:



Literatur: P. J. Montagne, Rec. d. trav. chim. Pays-Bas, 1907 (noch nicht erschienen).

Schmelzpunkt: 42° C.

Aus Alkohol große, bisweilen mehrere cm<sup>3</sup> messende, farblose, sehr durchsichtige und gut ausgebildete Krystalle mit hohem Glanze.

Monoklin-prismatisch.

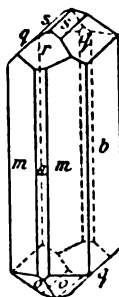
$$a : b : c = 0,5045 : 1 : 0,9322; \beta = 96^{\circ}35\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$  sehr stark glänzend und gut entwickelt;  $a\{100\}$  sehr schmal;  $q\{011\}$ ,  $s\{012\}$ ,  $o\{\bar{1}12\}$  und  $r\{102\}$ , alle sehr gute Reflexe liefernd.

Der Habitus ist nach der  $c$ -Axe prismatisch mit meistens einer Abplattung nach zwei parallelen Flächen von  $m$ .

Die Form  $\{100\}$  ist gewöhnlich nur mit einer Fläche vorhanden.

Fig. 4.



	Gemessen:	Berechnet:
$m : q = (110) : (011) =$	$*67^{\circ}44'$	—
$m : b = (110) : (010)$	$*63 \ 23$	—
$b : q = (010) : (011)$	$*47 \ 12$	—
$m : r = (110) : (102)$	$44 \ 38$	$44^{\circ}56\frac{2}{3}'$
$a : q = (100) : (011)$	$85 \ 10$	$85 \ 10$
$a : r = (100) : (102)$	$44 \ 28$	$44 \ 15$
$m : a = (110) : (100)$	$26 \ 37$	$26 \ 37$
$s : q = (012) : (011)$	$17 \ 55$	$17 \ 57$
$s : s = (012) : (0\bar{1}2)$	$49 \ 35$	$49 \ 44$
$m : s = (110) : (012)$	$73 \ 30\frac{1}{2}$	$73 \ 39\frac{1}{2}$
$m : c = (110) : (001)$	—	$84 \ 5\frac{2}{3}$
$o : m = (\bar{1}12) : (\bar{1}10)$	$46 \ 57$	$46 \ 56$
$a : s = (100) : (012)$	$84 \ 2$	$84 \ 4$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde aufgefunden nach  $m$ , eine sehr gute sogar parallel  $c$ .

Die mittels Cedernöl erhaltenen Ätzfiguren auf  $m$ , fast gleichschenkelige, hemimorphe Dreiecke, sind im Einklang mit der erwähnten Symmetrie.

Spec. Gewicht 1,547 bei 44° C.; Äquiv.-Volum 172,05.

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 3,6462 : 7,1679 : 6,6849$ .

Auf  $\{110\}$  beträgt die Auslöschungsschiefe ca. 5°, auf  $\{010\}$  ca. 20° gegen die Richtung der  $c$ -Axe. Die Verbindung ist merkwürdigerweise,

wenn nicht isomorph, so doch isomorphotrop verwandt mit 2-4'-Dichlorbenzophenon (s. unten). Es wird aber der Schmelzpunkt des *Br*-Derivates durch geringen Zusatz des Dichlorderivates herabgedrückt.

### 2-4'-Dichlorbenzophenon.

Structur:

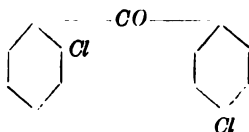
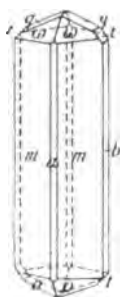


Fig. 2.



Literatur: P. J. Montagne, Recueil d. trav. chim. Pays-Bas 1906, 25, 384.

Schmelzpunkt 66° C. Krystalle aus absolutem Alkohol.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,5139 : 1 : 0,4654; \beta = 98^{\circ} 39'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$  groß ausgebildet und sehr glänzend;  $b\{010\}$  etwas schmaler;  $t\{021\}$  klein;  $q\{011\}$  gut entwickelt;  $\omega\{111\}$  und  $o\{\bar{1}11\}$ , beide deutlich, aber  $o$  etwas größer als  $\omega$ ; schließlich noch  $a\{100\}$ , sehr schmal und nur schwache Reflexe liefernd, öfters gänzlich fehlend.

	Gemessen:		Berechnet:
	Product aus o-Chlorbenzoylchlorid:	Product aus p-Chlorbenzoylchlorid:	
$b : q = (010) : (011) =$	$*65^{\circ} 46\frac{1}{2}'$	$65^{\circ} 48\frac{1}{2}'$	—
$b : m = (010) : (110)$	$*63 \quad 4\frac{1}{4}$	$63 \quad 3\frac{1}{4}$	—
$o : q = (\bar{1}11) : (011)$	$*42 \quad 47\frac{1}{4}$	$42 \quad 42$	—
$\omega : q = (111) : (011)$	$36 \quad 49\frac{1}{4}$	—	$36^{\circ} 44'$
$\omega : a = (111) : (100)$	$45 \quad 56\frac{1}{2}$	—	$45 \quad 55$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$55 \quad 6\frac{1}{2}$	$54 \quad 58$	$55 \quad 6\frac{1}{2}$
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$53 \quad 50\frac{1}{2}$	$53 \quad 53\frac{1}{2}$	$53 \quad 52$
$b : t = (010) : (021)$	$47 \quad 15$	$47 \quad 22\frac{1}{2}$	$47 \quad 22\frac{3}{4}$
$t : q = (021) : (011)$	$48 \quad 0$	$47 \quad 56$	$47 \quad 55$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$49 \quad 27\frac{1}{4}$	—	$49 \quad 25$
$m : a = (110) : (100)$	$26 \quad 55\frac{1}{4}$	—	$26 \quad 56$

Für die Berechnung sind die Werte:  $65^{\circ} 47\frac{1}{2}'$ ,  $63^{\circ} 4'$ ,  $42^{\circ} 44\frac{1}{2}'$  genommen.

Die Krystalle sind nach der  $a$ -Axe abgeplattet und nach der  $c$ -Axe verlängert. Keine deutliche Spaltbarkeit wurde beobachtet. Auf  $\{100\}$  normale Auslöschung, auf  $\{110\}$  unter ca.  $54^{\circ}$  mit der  $c$ -Axe. Die optische Axenebene ist wahrscheinlich senkrecht zu  $\{010\}$ .

Spec. Gewicht 1,393 bei 14° C.; Äquiv.-Volum 180,49.

Unter Annahme von  $\omega\{221\}$ ,  $o\{\bar{2}21\}$ ,  $q\{012\}$  und  $r\{011\}$  werden die topischen Parameter:

$$\chi : \psi : \omega = 3,7256 : 7,2497 : 6,7480.$$

Vergl. diese Werte mit jenen des o-Brombenzophenons.

### 2-4-6-Trichlorbenzophenon.

Structur:

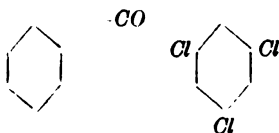


Fig. 3.

Literatur: P. J. Montagne, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 1906, 1907, 26, 273.

Schmelzpunkt  $102^{\circ}$  C. Krystalle aus Ligroin.

Große, sehr stark glänzende, farblose Krystalle, meist nach der  $c$ -Axe langprismatisch, bisweilen aber auch nach der  $b$ -Axe gestreckt.

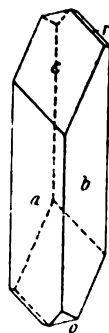
Triklin-pinakoidal.

$$a : b : c = 1,3908 : 1 : 1,1537.$$

$$A = 120^{\circ} 44' \quad \alpha = 129^{\circ} 56\frac{1}{2}'$$

$$B = 110^{\circ} 27\frac{1}{2}' \quad \beta = 123^{\circ} 24\frac{1}{2}'$$

$$C = 77^{\circ} 20' \quad \gamma = 60^{\circ} 26'$$



Beobachtete Formen:  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$  stark glänzend und fast gleich stark ausgebildet;  $c\{001\}$  ideal reflectierend und groß entwickelt;  $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$  gut entwickelt und scharfe Reflexe liefernd;  $r\{\bar{1}01\}$  schmaler und matter. Der Habitus ist nach der  $c$ -Axe verlängert, oft etwas abgeplattet nach  $\{010\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$c : b = (001) : (010) =$	$59^{\circ} 19'$	—
$c : a = (001) : (100)$	$69^{\circ} 32\frac{1}{2}'$	—
$a : b = (100) : (010)$	$102^{\circ} 40'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$67^{\circ} 50\frac{1}{2}'$	—
$o : b = (\bar{1}\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	$60^{\circ} 48'$	—
$r : o = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$70^{\circ} 43'$	$70^{\circ} 43'$
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$80^{\circ} 24'$	$80^{\circ} 36'$
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$79^{\circ} 57' \text{ ca.}$	$80^{\circ} 36\frac{1}{2}'$
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	$42^{\circ} 37'$	$42^{\circ} 37'$
$a : b = (100) : (0\bar{1}0)$	$77^{\circ} 20'$	$77^{\circ} 20'$

Vollkommen spaltbar nach  $b$ , deutlich nach  $c$ .

Auf  $\{010\}$  ist eine Axe am Rande des Gesichtsfeldes wahrnehmbar; besonders starke, anomale Dispersion, welche auf eine Kreuzung der Axenebenen für verschiedenfarbiges Licht hinweist;  $q > v$ . Starke Doppelbrechung.

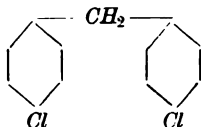
Die Auslöschungsschiefe auf {040} beträgt  $40^\circ$ , auf {400}  $54^\circ$  gegen die  $c$ -Axe.

Die Dichte bei  $47^\circ \text{C.}$  beträgt 1,476; das Äquiv.-Volum 193,42.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 8,0368 : 5,7792 : 6,6676$ .

#### 4-4'-Dichlordiphenylmethan.

Struktur:



Literatur: P. J. Montagne, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 1906, 25, 390.

Schmelzpunkt  $55^\circ \text{C.}$  Krystalle aus Ligroin.

Große, abgeplattete und nach der  $c$ -Axe verlängerte Krystalle.

Monoklin-prismatisch, und zwar pseudorhombisch.

$a : b : c = 1,8365 : 1 : 1,6586$ ;  $\beta = 91^\circ 15'$ .

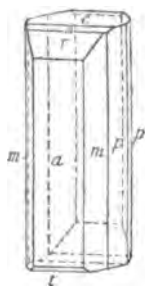


Fig. 4.

Beobachtete Formen:  $a\{400\}$  groß und gute Reflexe liefernd;  $m\{110\}$  und  $p\{120\}$  ein wenig schmaler, aber ideale Reflexe gebend;  $c\{001\}$  ebenfalls groß entwickelt, aber etwas matt;  $r\{101\}$  gut ausgebildet und scharf reflectierend;  $s\{102\}$  und  $t\{102\}$  sehr schmal, öfters fehlend

und matte Reflexe liefernd; der Habitus ist nach der  $c$ -Axe verlängert mit Abplattung nach {400}.

Unvollkommene Spaltbarkeit nach {401}.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*88^\circ 45'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$*61^\circ 25\frac{1}{2}'$	—
$m : r = (110) : (101)$	$*47^\circ 43\frac{1}{2}'$	—
$m : p = (110) : (120)$	$43^\circ 24'$	$43^\circ 20\frac{1}{2}'$
$p : p = (120) : (\bar{1}20)$	$30^\circ 49'$	$30^\circ 28'$
$c : r = (001) : (101)$	$44^\circ 28\frac{1}{2}'$	$44^\circ 34\frac{1}{2}'$
$c : m = (001) : (1\bar{1}0)$	$90^\circ 30'$	$90^\circ 36'$
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{1}02)$	$67^\circ 1'$	$66^\circ 44\frac{1}{3}'$
$t : c = (\bar{1}02) : (001)$	$24^\circ 23\frac{1}{2}'$	$24^\circ 30\frac{2}{3}'$
$c : s = (001) : (102)$	$23^\circ 58\frac{1}{2}'$	$24^\circ 5'$
$s : a = (102) : (100)$	$64^\circ 42\frac{1}{2}'$	$64^\circ 39\frac{1}{2}'$
$s : c = (102) : (001)$	$47^\circ 29'$	$47^\circ 26'$

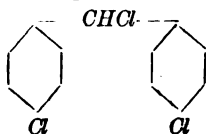
In der ganzen Orthodiagonalzone ist die Auslöschungsrichtung senkrecht zur  $b$ -Axe orientiert. Sehr großer Axenwinkel; die Axenebene ist {010}; die Dispersion ist nicht von rhombischer Symmetrie zu unterscheiden; die Mittellinie ist genau  $\perp$  zu {400}.

Spec. Gewicht 1,365 bei 47° C.; Äquiv.-Volum 173,63.

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 7,0684 : 3,8488 : 6,3838$ .

#### 4-4'-Dichlordiphenylchlormethan.

Structur:



Literatur: Montagne, loc. cit. S. 400.

Schmelzpunkt 63° C. Krystalle aus Ligroin.

Ziemlich schlecht ausgebildete Krystalle mit meistens gekrümmten Flächen und großen Winkelanomalien.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b = \text{ca. } 0,519 : 4; \quad \beta = \pm 90^\circ.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$  groß und schlechte Reflexe liefernd;  $m\{110\}$  und  $p\{230\}$  sehr schmal, nur  $m$  spiegelt scharf;  $c\{001\}$  fehlt meistens.

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 54^\circ 53\frac{1}{2}'$$

$$m : p = (110) : (230) \quad 10 \quad 4\frac{1}{2}$$

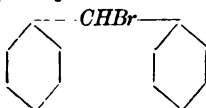
$$p : b = (230) : (010) \quad 52 \quad 34$$

Meist fehlen alle Endflächen, ein einziges Mal war  $c$  zu beobachten, gab aber schlechte Reflexe.

Auf  $\{010\}$  ist die Auslöschungsschiefe ca.  $13\frac{1}{2}^\circ$  in bezug auf die  $c$ -Axe. Senkrecht auf  $\{010\}$  kann man im convergenten Lichte ein Axenbild excentrisch wahrnehmen; der Axenwinkel ist sehr klein, so daß das Bild dem eines einaxigen Krystalles ähnelt.

#### Diphenylbrommethan.

Structur:



Literatur: Montagne, loc. cit. S. 405.

Schmelzpunkt 45° C. Krystalle aus Ligroin.

Triklin-pinakoidal (pseudomonoklin).

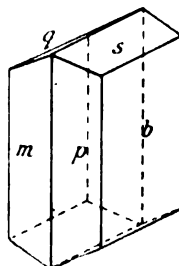
$$a : b : c = 0,3484 : 4 : 0,5024.$$

$$A = 90^\circ 2' \quad \alpha = 90^\circ 2'$$

$$B = 89^\circ 58\frac{3}{4}' \quad \beta = 89^\circ 58\frac{3}{4}'$$

$$C = 89^\circ 48' \quad \gamma = 89^\circ 48'$$

Fig. 5.



Große, bis mehrere cm messende, vielfach undurchsichtige, farblose Krystalle. Verticale, nach  $\{010\}$  abgeplattete Prismen. Die Flächen sind oft nur schwierig meßbar wegen der rauen Oberflächenbeschaffenheit; aber es gibt auch sehr glänzende Individuen.

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$  am stärksten entwickelt, bisweilen auch gleich breit wie  $m$  und  $p$ ;  $m\{1\bar{1}0\}$  und  $p\{110\}$  sehr schöne Reflexe liefernd;  $q\{0\bar{1}1\}$  und  $s\{011\}$  gut reflectierend;  $n\{1\bar{3}0\}$  sehr schmal und matt.

Der Habitus ist nach der  $c$ -Axe verlängert oder nach  $\{010\}$  abgeplattet;  $s$  und  $p$  sind meist schmaler als  $q$  und  $m$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$b : q = (010) : (0\bar{1}1) =$	$*63^{\circ}24'$	—
$s : b = (011) : (010)$	$*63 \ 48$	—
$m : p = (1\bar{1}0) : (110)$	$*38 \ 23$	—
$p : b = (110) : (010)$	$*71 \ 26$	—
$m : q = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	$*81 \ 46\frac{1}{2}$	—
$q : s = (0\bar{1}1) : (011)$	$53 \ 17$	$53^{\circ}24'$
$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{3}0)$	$43 \ 21\frac{1}{2}$	$43 \ 25\frac{1}{2}$
$n : m = (1\bar{3}0) : (1\bar{1}0)$	$27 \ 0\frac{1}{2}$	$26 \ 45\frac{1}{2}$

Die Symmetrie ist offenbar die einer monoklinen Grenzform, aber die optische Orientierung beweist dennoch die Zugehörigkeit zum triklinen System: eine optische Axe ist fast genau senkrecht zu  $\{010\}$ . Geometrisch ist aber die Annäherung selbst an rhombische Symmetrie ganz deutlich, gleichwie beim vorigen Chlorderivate.

Keine deutliche Spaltbarkeit. Auf  $\{010\}$  sehr starke conische Refraction. Ziemlich starke Dispersion; die Axenebene ist senkrecht zu  $\{010\}$  und bildet  $\pm 12^{\circ}$  mit der horizontalen Spur auf  $\{010\}$ .

Spec. Gewicht 1,494 bei  $14^{\circ}$  C.; Äquiv.-Volum 165,66.

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 3,4187 : 9,8211 : 4,9342$ .

### Phenylindoxazen.

Structur:

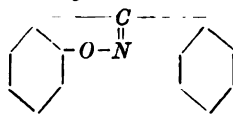


Fig. 6.

Literatur: Montagne, loc. cit. noch unveröffentlicht.

Schmelzpunkt  $84^{\circ}$ . Krystalle aus absolutem Äther.

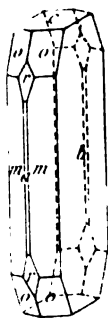
Abgeplattete, farblose, sehr stark glänzende Nadeln oder langgestreckte Tafeln, mit eigentümlichem, süßlichem Geruche.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,7905 : 1 : 1,2600.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$  vorherrschend;  $a\{100\}$  sehr schmal;  $c\{001\}$  gut entwickelt, aber oft abwesend;  $o\{111\}$ ,  $m\{110\}$  geben alle gute Reflexe;  $r\{201\}$  selten.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : o = (110) : (111) =$	$*31^{\circ}54\frac{1}{2}'$	—
$m : b = (110) : (010)$	$*51 \ 40\frac{1}{2}$	—





	Gemessen:	Berechnet:
$o : c = (111) : (001) = 58^{\circ} 51'$		$58^{\circ} 51'$
$m : a = (110) : (100) = 38 19\frac{1}{2}$		$38 19\frac{1}{2}$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$63 40$	$63 32$
$o : b = (111) : (010)$	$58 40$	$58 44$
$r : r = (201) : (201)$	—	$68 21$

Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{010\}$ , gut nach  $\{100\}$ . Die Winkelwerte sind bei einzelnen Individuen sehr constant.

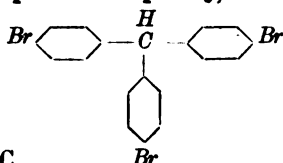
Spec. Gewicht 1,295 bei  $15^{\circ} \text{C.}$ ; Äquiv.-Volum 150,58.

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 4,2444 : 5,3272 : 6,2644$ .

Die optische Axenebene ist  $\{100\}$ , mit der  $b$ -Axe als erster Mittellinie; der Axenwinkel ist äußerst klein, aber dennoch ist die Substanz deutlich zweiaxig. Auf  $\{010\}$  orientierte Auslöschung.

### Tri-*p*-Bromtriphenylmethan.

Struktur:



Schmelzpunkt  $112^{\circ} \text{C.}$

Aus *p*-Leukanilin (Ber. d. d. chem. Ges. 38, 336) wurde die Verbindung durch Diazotierung und mittels der Sandmeyerschen Reaction dargestellt. Die harzige Substanz gibt nach vielmaligem Auskochen mit Ligroin und nach Vacuumdestillation des erhaltenen Productes farblose, große Krystalle der Verbindung, am besten aus Ligroin + Äther.

Ein mir von Herrn Prof. O. Fischer in Erlangen in liebenswürdigster Weise überlassenes Präparat war mit meiner Substanz völlig identisch.

Rhombisch-bipyramidal.  $a : b : c = 0,5896 : 4 : 0,9003$ .

Sehr stark lichtbrechende, farblose, des öfteren krummflächige Krystalle, welche nach der  $c$ -Axe prismatisch sind und starken Glanz besitzen.

Ätzfiguren auf  $m_1$  und  $m_2$  beweisen die bipyramidale Symmetrie, obgleich von  $m$  und  $q$  fast immer die eine Hälfte der Flächen eine andere Oberflächenbeschaffenheit besitzt, als die andere Hälfte; auch fehlt öfters eine Fläche von  $\{010\}$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$  und  $q\{011\}$  vorherrschend und stark glänzend;  $b\{010\}$  schmal, fehlt oft;  $s\{102\}$  klein, öfters abwesend; ein einziges Mal wurde  $p\{450\}$  beobachtet. Der Habitus ist dickprismatisch nach der  $c$ -Axe.

Vollkommen isomorph mit der Chlorverbindung (siehe diese Zeitschr. 38, 96)<sup>1)</sup>. Spaltbar nach  $\{110\}$ .

<sup>1)</sup> Die Structurformel der Chlorverbindung ist dort durch einen Druckfehler unrichtig.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*64^{\circ} 3'$	—
$m : q = (110) : (011)$	$*70 \quad 8$	—
$m : b = (110) : (010)$	$59 \quad 28$	$59^{\circ} 28\frac{1}{2}'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$83 \quad 54$	$83 \quad 59\frac{1}{2}$
$q : b = (011) : (010)$	$48 \quad 3$	$48 \quad 0\frac{1}{4}$
$q : s = (011) : (102)$	$53 \quad 46$	$53 \quad 47\frac{1}{2}$
$m : s = (110) : (102)$	$58 \quad 15$	$58 \quad 29$

Weil dieses Chlorderivat deutlich eine optische Annäherung an die Einaxigkeit zeigt durch Kreuzung der Axenebenen und sehr kleinen Axenwinkel, wurde die Untersuchung dieses Körpers und des Jodderivates eben unternommen, um zu sehen, wie sich beim Eintritte von *Br* oder *J* das Axenbild gestalten würde.

Die Axenebene ist nun hier gleichfalls  $\{001\}$  mit der *a*-Axe als erster Mittellinie, aber nun für alle Farben; eine Kreuzung der Axenebenen tritt also nicht mehr ein. Positive Doppelbrechung; der scheinbare Axenwinkel in Cedernöl ist circa  $50^{\circ}$ . Sehr schwache Dispersion:  $\varrho > \nu$ , um die *a*-Axe.

Senkrecht zu einer optischen Axe sah ich Störungen des schwarzen Balkens, ganz analog wie bei Dufets circularpolarisierenden zweiaxigen Krystallen.

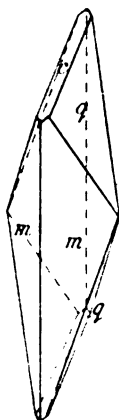
Das spec. Gewicht beträgt 1,752 bei  $15^{\circ}$  C., das Äquiv.-Volum  $274,54$ .

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 4,7327 : 8,0270 : 7,2267$ .

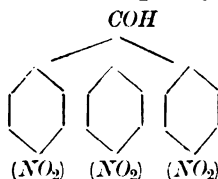
Weil die Dichte des früher gemessenen Trichlortriphenylmethans zu 1,435 bestimmt wurde, das Äquiv.-Volum mithin  $242,16$  ist, so werden die hier gültigen topischen Axen:  $\chi : \psi : \omega = 4,5004 : 7,6225 : 7,0593$ .

#### 4-4'-4"-Trinitrotriphenylcarbinol.

Fig. 7.



Structur:



Literatur: P. J. Montagne, Rec. trav. d. chim. Pays-Bas 1905, **24**, 127.

Schmelzpunkt  $193^{\circ}$  C. Krystalle aus Benzol.

Monoklin-prismatisch.

$a : b : c = 1,4825 : 1 : 2,9474$ ;  $\beta = 125^{\circ} 48'$ .

Sehr kleine, hellgelbe, nicht sehr schön ausgebildete Kryställchen, welche starken Glanz besitzen. Sie sind meist ein wenig nach der *c*-Axe verlängert, aber auch wohl nach der Klineaxe.

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$  und  $q\{041\}$  gleich groß;  $c\{004\}$  sehr schmal, aber gute Reflexe liefernd.

Die Winkelwerte differieren an einzelnen Individuen bis zu  $30'$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$c : q = (004) : (041) =$	$*67^{\circ} 18'$	—
$m : q = (\overline{1}10) : (041) =$	$*55 \ 36$	—
$m : m = (110) : (\overline{1}\overline{1}0) =$	$*100 \ 29\frac{1}{2}$	—
$m : q = (110) : (041) =$	$32 \ 6$	$31^{\circ} 24'$
$m : m = (110) : (\overline{1}10) =$	$79 \ 30\frac{1}{2}$	$79 \ 30\frac{1}{2}$
$q : q = (041) : (04\overline{1}) =$	$45 \ 24$	$45 \ 24$
$c : m = (001) : (110) =$	$69 \ 14$	$68 \ 2$

Auf  $m$  ist die Auslöschungsschiefe circa  $38\frac{1}{2}^{\circ}$  gegen die Verticalaxe.

Eine bessere Untersuchung gestattete das schlechte Material nicht.

### Reductionsproduct

aus 4-4'-4''-4'''-Tetrachlorbenzopinakolin  $(C_6H_4Cl)_3 \equiv C-CO-C_6H_4Cl$ .

Diese Verbindung wurde von Montagne erhalten durch Reduction des 4-4'-4''-4'''-Tetrachlorbenzopinakolins  $(C_6H_4Cl)_3 \equiv C-CO-C_6H_4Cl$  mittels Jodwasserstoffsäure und roten Phosphors im zugeschmolzenen Rohre. Sie entsteht dabei neben dem correspondierenden Tetrachlortetraphenyläthan (P.-F.  $370^{\circ}$ , unter Zersetzung), schmilzt bei  $245\frac{1}{2}^{\circ}$  C. und krySTALLISIRT in Benzol enthaltenden, großen Krystallen (Montagne, loc. cit. S. 396).

Die Verbindung zeigt in Benzol das Molekulargewicht 462; die Krystalle enthalten  $24,2\%$   $C_6H_6$ . Sie müssen sehr schnell gemessen werden, da sie das Krystallbenzol ziemlich schnell an der Luft verlieren.

Triklin-pinakoidal.

$$a : b : c = 1,0792 : 1 : 0,9834.$$

$$A = 129^{\circ} 46' \quad \alpha = 131^{\circ} 54'$$

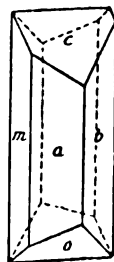
$$B = 115 \ 14 \quad \beta = 118 \ 50\frac{3}{4}$$

$$C = 95 \ 6\frac{1}{2} \quad \gamma = 74 \ 41\frac{1}{2}$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$  und  $b\{040\}$  sehr groß und glänzend;  $m\{1\overline{1}0\}$  ein wenig schmaler, aber gute Reflexe liefernd;  $c\{004\}$  und  $o\{11\overline{1}\}$  sehr groß und fast von gleicher Entwicklung. Sehr constante Winkelwerte.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : a = (004) : (100) =$	$*64^{\circ} 46'$	—
$c : b = (004) : (040) =$	$*50 \ 14$	—
$a : b = (100) : (040) =$	$*84 \ 53\frac{1}{2}$	—

Fig. 8.



	Gemessen:	Berechnet:
$b : m = (010) : (\bar{1}10) =$	$40^{\circ} 8\frac{1}{2}'$	—
$c : o = (004) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$80 52$	—
$a : m = (100) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$54 58$	$54^{\circ} 58'$
$m : o = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$88 7\frac{1}{2}$	$87 58$

Fig. 9.



Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Das 4-4'-4''-4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthan zeigt mikroskopisch nebenstehendes Bild.

Auf einer der Flächen im convergenten Lichte ein acentrischer Axenaustritt mit stärker Dispersion.

## VII. Ein Beitrag zur Theorie von Barlow und Pope.

Von

**F. M. Jaeger** in Zaandam (Holland).

(Mit 4 Textfigur.)

§ 1. Die geistreiche Theorie der Herren W. Barlow und W. J. Pope<sup>1)</sup>, welche den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution der festen Körper und ihren Krystallformen abzuleiten versucht auf Grund der sterischen Verhältnisse der jene zusammensetzenden Atome und Radicale<sup>2)</sup>, indem sie die Volumina der Wirkungssphären der einzelnen Atome in jeder chemischen Verbindung proportional deren Valenzzahl setzt, — sagt auch bestimmte Formanalogien voraus für den Fall, daß die einander vertretenden Radicale sich um eine paare Zahl von Valenzeinheiten unterscheiden. Wenn z. B. ein Stickstoffatom vom Volum = 3 ein Kohlenstoffatom vom Volum = 4 substituiert, so kann die ursprüngliche homogene Atomanordnung nur erhalten oder fast erhalten bleiben, wenn aus der Umgebung des substituierten Atoms gleichzeitig noch ein einwertiges Atom austritt. Als Beispiele für diese Folgerung ihrer Valenzinterpretation führen die beiden Autoren u. a. folgende Tatsachen an: Die bekannte Formanalogie zwischen Calcit und Natronsalpeter einerseits und zwischen Aragonit und Kalisalpeter andererseits<sup>3)</sup>; die von Zirngiebl<sup>4)</sup> gefundene Isomorphie zwischen den Salzen von Methandisulfon-

1) W. Barlow und W. J. Pope, Trans. of Chem. Soc. 1906, **89**, 1675—1744 und **91**, 1450. Vergl. die späteren Ausführungen von G. Le Bas, über die Valenzvolumina der homologen Paraffine und deren Verbrennungswärme, Journ. Chem. Soc. 1907, **91**, 142 und Proceed. 1907. Auch: Report of the British Association Leicester 1907.

2) Vergl. F. M. Jaeger, diese Zeitschr. **38**, 596—659; ebenda **40**, 146. Dissertation Leiden 1903, S. 190—195.

3) Pope und Barlow, l. c. S. 1732.

4) Zirngiebl, diese Zeitschr. 1902, **36**, 117.

säure  $CH_2(SO_3H)_2$  und der Iminosulfonsäure  $NH(SO_3H)_2$ ; die Formverwandtschaft zwischen dem von Benedicks<sup>1)</sup> gemessenen Para-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid und dem correspondierenden Amid; diejenige zwischen der Orthosulfobenzoësäure, deren Chloride (labil und stabil) und dem Saccharin<sup>2)</sup>  $o-C_6H_4\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} > NH$ ; zwischen Kaliumchromat und Chromsäureanhydrid<sup>3)</sup>. Ich konnte noch hinzufügen: zwischen Jodoform und Phosphortrijodid, zwischen dem Benzylidenanilin und dem Stilben und zwischen Dibenzyl und Benzylanilin<sup>4)</sup> usw.

§ 2. Im folgenden kann ich einen neuen bemerkenswerten Beitrag zu diesen theoretischen Schlußfolgerungen vorführen. Herr Pope schrieb mir, daß er eine kristallographische Formanalogie erwartete zwischen dem Saccharin und dem Phtalimid und auch zwischen ihnen und der Anthranilsäure:



Es sollte nämlich die Substitution von  $-SO_2-$  (Volum 6) durch  $-CO-$  (Volum 6) keine merkliche Abänderung der kristallographischen Molekularanordnung zur Folge haben können, während in dem Falle der beiden letzten Substanzen jedenfalls größere Differenzen erwartet werden konnten.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, das Phtalimid in schön krystallisierter Form zu erhalten. Die Anthranilsäure ist schon vor längerer Zeit von Haushofer<sup>5)</sup> gemessen worden. Ich fand dieselben Parameter und Winkelwerte, so daß ich daher nur auf die betreffende Literaturstelle zu verweisen brauche.

Die Anthranilsäure (Ortho-Amidobenzoësäure) ist rhombisch-bipyramidal mit  $a:b:c = 0,5959:4:0,8604$ . Nimmt man hierin  $\frac{3}{2}c$ , d. i. durch dieselbe Zahl multipliziert wie beim Saccharin<sup>6)</sup> und beim Phtalimid (s. daselbst), so wird  $a:b:c = 0,5959:4:1,2904$  und, weil das Valenzvolum hier = 42 ist, berechnen sich die Äquivalenzparameter zu  $x:y:z = 2,2642:3,7945:4,8952$ ; diese Werte sind jenen der Ortho-

1) Benedicks, diese Zeitschr. 1903, 37, 285.

2) Pope und Barlow, l. c. S. 4734.

3) Ebenda S. 4736.

4) F. M. Jaeger, Versl. kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, englische Ausg. 1906, p. 466.

5) Haushofer, diese Zeitschr. 1879, 1, 503.

6) Pope und Barlow, l. c. S. 4734.

Sulfobenzoesäure<sup>1)</sup>, des stabilen und labilen Ortho-Sulfobenzoesäurechlorids<sup>1)</sup> und des Saccharins<sup>1)</sup> ganz analog, wie auch denen des Phtalimids, wie weiter unten bewiesen wird.

Das Phtalimid, Schmelzpunkt 238° C., ist monoklin-prismatisch und zeigt bei allem Formenunterschied geometrisch die größte Analogie mit dem Saccharin, wie untenstehende Vergleichung zeigt:

Saccharin: Monoklin-prismatisch.  $a : b : c = 1,3565 : 1 : 0,4298$ ;  
 $\beta = 94^{\circ}3'$ . Vollkommen spaltbar nach {100}.

Phtalimid: Monoklin-prismatisch.  $a : b : c = 1,4943 : 1 : 0,4967$ ;  
 $\beta = 94^{\circ}18\frac{2}{3}'$ . Vollkommen spaltbar nach {100}.

Berechnet man für letztere Verbindung die Äquivalenzparameter, wie für das Saccharin geschehen ist, so werden dieselben:

$$x : y : z = 2,4623 : 3,3022 : 4,9497.$$

Wir haben jetzt also:

o-Sulfobenzoesäure:  $x : y : z = 2,5708 : 3,8496 : 4,6484$ .

Labiles Chlorid:  $x : y : z = 2,5727 : 3,6773 : 4,4377$ .

Stabiles Chlorid:  $x : y : z = 2,4770 : 3,7025 : 4,5800$ .

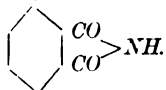
Saccharin:  $x : y : z = 2,5183 : 3,6857 : 4,7524$ .

Phtalimid:  $x : y : z = 2,4623 : 3,3022 : 4,9497$ .

Hiermit ist die von der neuen Theorie vorausgesagte Tatsache experimentell bewiesen.

### Phtalimid.

Structur:



Schmelzpunkt 238° C.

Aus einem Gemisch von Äther und Äthylacetat kann man die Verbindung bei sehr langsamer Verdampfung erhalten in Form kleiner, außerordentlich stark lichtbrechender, farbloser und sehr glänzender Nadelchen, welche tadellos gebaut sind und ziemlich constante Winkelwerte aufweisen.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1,4943 : 1 : 0,4967; \beta = 94^{\circ}18\frac{2}{3}'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$  groß und stark glänzend;  $m\{110\}$  etwas schmaler, aber gute Reflexe liefernd;  $q\{011\}$  groß, ideal reflectierend;  $\omega\{122\}$  etwas schmaler und lichtschwächere Reflexe liefernd;  $r\{102\}$  klein, aber gut glänzend;  $s\{102\}$  klein, sehr glänzend;  $t\{111\}$  äußerst schmal und lichtschwach; fehlt öfters gänzlich.



1) Pope und Barlow, l. c. S. 4734.

	Gemessen:	Berechnet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$*52^{\circ}49'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$*56 \quad 9$	—
$a : q = (100) : (011)$	$*88 \quad 49\frac{1}{2}$	—
$m : q = (110) : (011)$	$67 \quad 56$	$67^{\circ}53'$
$\omega : r = (\bar{1}22) : (\bar{1}02)$	$26 \quad 9$	$26 \quad 11$
$q : s = (011) : (102)$	$27 \quad 54\frac{1}{2}$	$27 \quad 55\frac{2}{3}$
$\omega : s = (\bar{1}22) : (102)$	$31 \quad 50$	$31 \quad 54$
$s : m = (102) : (110)$	$84 \quad 1$	$84 \quad 3\frac{1}{2}$
$m : \omega = (1\bar{1}0) : (\bar{1}22)$	$72 \quad 44$	$72 \quad 49$
$m : r = (1\bar{1}0) : (\bar{1}02)$	$94 \quad 24\frac{1}{2}$	$94 \quad 32\frac{1}{2}$
$\omega : q = (\bar{1}22) : (011)$	$53 \quad 23$	$53 \quad 23$
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}02)$	$81 \quad 50\frac{1}{2}$	$81 \quad 49\frac{1}{2}$
$r : s = (\bar{1}02) : (102)$	$18 \quad 51\frac{1}{2}$	$18 \quad 54\frac{1}{2}$
$s : a = (102) : (100)$	$79 \quad 18$	$79 \quad 16\frac{1}{2}$
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$74 \quad 36\frac{1}{2}$	$74 \quad 28\frac{1}{2}$
$t : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}22)$	$8 \quad 12$	$8 \quad 11\frac{1}{2}$
$\omega : q = (\bar{1}22) : (011)$	$8 \quad 24\frac{1}{2}$	$8 \quad 30\frac{1}{2}$
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$67 \quad 42$	$67 \quad 42$
$m : c = (110) : (001)$	—	$89 \quad 16\frac{1}{2}$

Sehr vollkommen spaltbar nach  $\{100\}$  mit glänzender Spaltungsfläche.

Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ist vorzüglich, was als Beleg gelten kann für die geometrische Genauigkeit des Krystallbaues.

Auslöschung auf  $\{100\}$  parallel zur  $c$ -Axe, auf  $\{110\}$  circa  $49^{\circ}$  dagegen geneigt.



# VIII. Anhydritzwilling von Aussee.

Von

F. Bascom und V. Goldschmidt in Heidelberg.

(Mit 2 Textfiguren.)

Gegenstand der Beschreibung ist ein Zwillingskrystall, den Herr R. Schröder bei F. Krantz in Bonn vorfand.

**Beschreibung des Krystalls.** Wasserhell, farblos. Dimensionen 15 : 13 : 5 mm. Juxtaposition. Eine Zwillingsnaht teilt den Krystall in zwei nicht ganz gleiche Teile. Fig. 1a zeigt denselben als Kopfbild, projiziert

Fig. 1a.

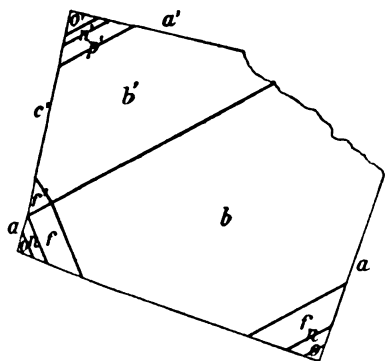


Fig. 1b.

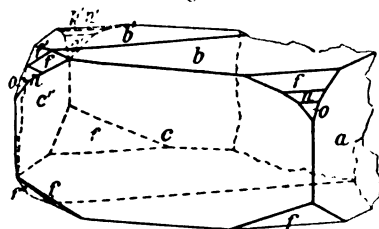
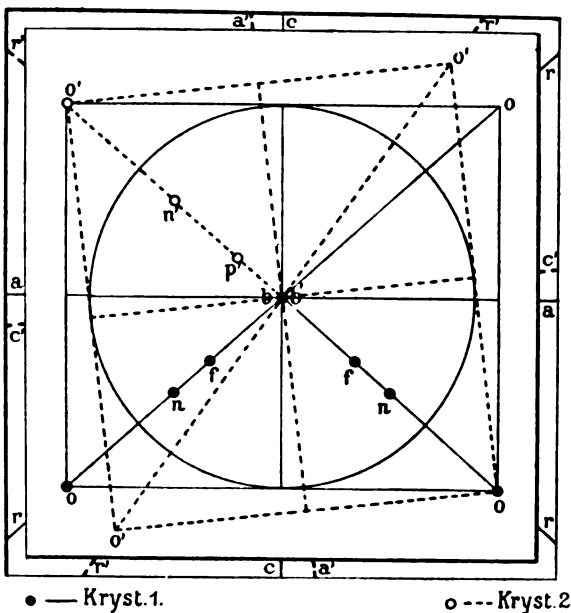


Fig. 2.



auf die Fläche  $b = 0\infty(010)$  der Winkeltabelle. Fig. 1b zeigt ihn perspektivisch. Der gleichen Aufstellung entspricht das Projectionsbild (Fig. 2).

Combination:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	( <i>r</i> )	<i>o</i>	<i>n</i>	<i>f</i>	<sup>*</sup> <i>p</i>
	0	0∞	∞0	10	1	12	13	15 (Hessenb. = WT) <sup>1)</sup>
	∞0	0	0∞	∞	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$ (Proj. auf <i>b</i> ).

Von diesen Formen erscheint *r* nur als Zwillingsebene. Es bildet die Grenze zwischen beiden Individuen.

*p* = 15 (151) ist eine für Anhydrit neue Form. Sie erscheint mit einer wohlbegrenzten Fläche an dem kleineren Individuum und vertritt die Stelle des dort fehlenden *f*. Sie gab einen guten Reflex und ist durch folgende Messungen bestimmt:

Gemessen:  $\varphi q = 44^{\circ}57'$ ;  $16^{\circ}23'$

Berechnet:  $44\ 45$ ;  $16\ 42$

Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ist befriedigend, auch paßt die Form gut in die Reihe, wie die folgende Discussion der Zahlen zeigt:

	<i>r</i>	<i>o</i>	<i>n</i>	<i>f</i>	<sup>*</sup> <i>p</i>	<i>b</i>
$p q =$	10	1	12	13	15	0∞
$q =$	0	1	2	3	5	∞
$\frac{1}{2}(q - 1) =$		0	$\frac{1}{2}$	1	2	∞

Das ist eine Normalreihe zwischen *ob*. Die Form kann als gesichert gelten.

**Zwillinge nach *r* = 10** sind zuerst von Hessenberg<sup>2)</sup> angegeben. Dieselben stammten von Berchtesgaden. Zollgroße Individuen nur von den drei Pinakoiden begrenzt. Viellingsstreifung nach der Zwillingsebene. Etwas reicher ausgebildete Zwillinge nach dem gleichen Gesetz beschrieb Preiswerk<sup>3)</sup>. Der vorliegende Krystall ist noch etwas reicher.

Charakteristisch und genetisch entscheidend für unser Zwillingsgesetz ist das Einrichten der Flächen *b* = 0∞ und *r* = 10. Sie sind die Hauptdeckflächen. Außerdem decken sich alle Flächen der Zone [*br*]. Wir nennen daher diese eine absolute Deckzone. Diese ist nach den Domenzonen *ac* und *ab* die reichste des Anhydrit. Sie hat die Formen *bpfnor*. Diese Verhältnisse sind in dem gnomonischen Bild Fig. 2 ersichtlich.

Zu bemerken ist, daß die *b*-Flächen beider Individuen genau in eine Ebene fallen, wie dies auch bei mehreren von Preiswerk abgebildeten Zwillingen der Fall ist (Jahrb. f. Min. 1905, 1, Taf. 3, Fig. 5, 7, 8), ferner, daß eine *r*-Fläche Verwachsungsebene (Grenzfläche) beider Individuen ist.

Die Transformation der Elemente und Symbole der Winkeltabelle (WT) in die der vorliegenden Projection auf *b* = 0∞ (B) geschieht nach der Formel:

1) »WT« bedeute hier und im folgenden: Goldschmidt, Kryst. Winkeltabelle 1897.

2) Senckenb. Abh. 1872, 8, 42, Taf. 1, Fig. 14.

3) Jahrb. f. Min. 1905, 1, 39 und Taf. 3, Fig. 5—8.

$$\left. \begin{aligned} pq \text{ (WT)} &\div \frac{1}{q} \frac{p}{q} \text{ (B)} \\ p_0 q_0 \text{ (WT)} &\div \frac{1}{q_0} \frac{p_0}{q_0} \text{ (B)} \end{aligned} \right\}$$

Zu der Projection auf  $b$  gehören folgende Elemente und Winkeltabelle. Dieselben dürften manchem willkommen sein.

**Anhydrit. Elemente (B). Proj. auf  $b = \infty$  (WT).**

$a = 4,1204$	$\lg a = 004938$	$\lg a_0 = 000034$	$\lg p_0 = 999966$	$a_0 = 1,0008$	$p_0 = 0,9992$
$c = 4,1195$	$\lg c = 004904$	$\lg b_0 = 995096$	$\lg q_0 = 004904$	$b_0 = 0,8992$	$q_0 = 1,1195$

**Winkeltabelle (B).**

Nummer	Buchstab.	Symbol	Miller	$\varphi''$ $= 90^\circ - \xi_0$	$\varrho''$ $= 90^\circ - \eta$	$\xi''_0$ $= 90^\circ - \eta_0$	$\eta_0''$ $= \varphi$	$\xi''$ $= 90^\circ - \varrho$	$\eta''$ $= \xi$	$x''$ (Prismen $x : y$ )	$y''$	$d'' =$ $\lg \varrho$
1	a	$\infty$	100	900 0'	900 0'	900 0'	900 0'	900 0'	00 0'	$\infty$	0	$\infty$
2	b	0	004	—	0 0	0 0	0 0	0 0	>	0	>	0
3	c	$\infty$	010	0 0	90 0	90 0	90 0	>	90 0	>	$\infty$	$\infty$
4	d	20	204	90 0	63 23	63 25	0 0	63 25	0 0	1,9984	0	1,9984
5	?a	$\frac{1}{2}$	302	>	56 17	56 17	>	56 17	>	1,4988	>	1,4988
6	?z	$\frac{1}{2}$	504	>	51 19	51 19	>	51 19	>	1,2490	>	1,2490
7	s	40	404	>	44 58	44 58	>	44 58	>	0,9992	>	0,9992
8	?u	$\frac{1}{2}$	805	>	30 56	30 56	>	30 56	>	0,5995	>	0,5995
9	?q	$\frac{1}{2}$	102	>	26 33	26 33	>	26 33	>	0,4996	>	0,4996
10	?a	$\frac{1}{2}$	103	>	18 26	18 26	>	18 26	>	0,3334	>	0,3334
11	w	500	510	77 22	90 0	90 0	90 0	77 22	12 38	4,4625	$\infty$	$\infty$
12	t	400	410	74 21	>	>	>	74 21	15 39	3,5700	>	>
13	v	300	310	69 31	>	>	>	69 31	20 29	2,6775	>	>
14	e	$\frac{1}{2}$	520	65 51	>	>	>	65 51	24 8	2,2312	>	>
15	u	300	210	60 44	>	>	>	60 44	29 15	1,7830	>	>
16	$\beta$	300	950	58 6	>	>	>	58 6	31 54	1,6065	>	>
17	g	$\frac{1}{2}$	530	56 5	>	>	>	56 5	33 54	1,4875	>	>
18	q	$\frac{1}{2}$	320	53 14	>	>	>	53 14	36 45	1,3387	>	>
19	x	100	430	49 57	>	>	>	49 57	40 2	1,1900	>	>
20	l	$\frac{1}{2}$	540	48 7	>	>	>	48 7	44 52	1,1156	>	>
21	r	$\infty$	110	41 45	>	>	>	41 45	48 15	0,8925	>	>
22	k	$\infty$	340	33 48	>	>	>	33 48	56 12	0,6694	>	>
23	$\gamma$	$\infty$	350	28 10	>	>	>	28 10	61 50	0,5355	>	>
24	i	$\infty$	120	24 3	>	>	>	24 3	65 57	0,4462	>	>
25	h	$\infty$	250	49 39	>	>	>	49 39	70 21	0,3570	>	>
26	o	1	114	44 45	56 19	44 58	48 18	33 39	38 22	0,9992	1,1195	1,5002
27	n	$\frac{1}{2}$	112	>	36 53	26 33	29 14	23 33	26 36	0,4996	0,5597	0,7501
28	f	$\frac{1}{2}$	113	>	26 34	18 26	20 28	17 20	19 30	0,3334	0,8782	0,5000
29	p	$\frac{1}{2}$	115	>	16 42	11 18	12 37	11 2	12 23	0,1998	0,2239	0,3000

Als **unsichere Formen** (P) sind bezeichnet:

	$\alpha$	$\tau$	$\mu$	$\varrho$	$\sigma$	
Aufstellung WT	$= 0\frac{2}{3}$	$0\frac{1}{3}$	$0\frac{2}{3}$	02	03	= Hessenberg
Aufstellung (B)	$= \frac{2}{3}0$	$\frac{1}{3}0$	$\frac{2}{3}0$	$\frac{1}{3}0$	$\frac{1}{3}0$	

$\alpha\varrho$  sind von W. H. Miller gegeben (Phil. Mag. 1874, 47, 124), aber von ihm selbst als unsicher bezeichnet.

$\tau\mu\sigma$  finden sich bei A. Schrauf (Atlas 1874, Taf. 15, Fig. 4, 5) für Krystalle von Staßfurt, jedoch ohne nähere Angaben. Sie können nicht als gesichert gelten.

Alle diese Formen sind bis zur Bestätigung aus den Verzeichnissen zu löschen.

Heidelberg, Juli 1907.

## IX. Auszüge.

**1. K. Vrba (in Prag): Beitrag zur Morphologie des Sylvanits** (Sitzungsber. königl. böhm. Gesellsch. der Wiss., mathem.-naturwiss. Klasse 1894, 47, 1—5, czech. Mit 2 Textfiguren. — Deutsch in Földtani Közlöny 1904, 34, 311).

In Klüften eines verwitterten Dacits von Nagyág, in welchem viel Eisenkies eingesprengt ist, kommt Sylvanit vor; begleitende Minerale sind Quarz, Bournonit, Fahlerz und spärlich Dolomit. Der Verf. beschreibt einen sehr flächenreichen, schön ausgebildeten Krystall, an welchem 28 Formen constatirt wurden, von diesen sieben neu:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $e\{110\}$ ,  $m\{101\}$ ,  $M\{\bar{1}01\}$ ,  $*E\{102\}$ ,  $n\{201\}$ ,  $N\{\bar{2}01\}$ ,  $*G\{\bar{3}02\}$ ,  $r\{111\}$ ,  $\rho\{\bar{1}\bar{1}1\}$ ,  $s\{121\}$ ,  $\sigma\{\bar{1}21\}$ ,  $l\{211\}$ ,  $*T\{\bar{3}12\}$ ,  $i\{321\}$ ,  $J\{\bar{3}21\}$ ,  $*\eta\{523\}$ ,  $*\varepsilon\{543\}$ ,  $Y\{\bar{1}23\}$ ,  $d\{011\}$ ,  $R\{120\}$ ,  $*L\{320\}$ ,  $f\{210\}$ ,  $g\{310\}$ ,  $*U\{610\}$ ,  $Z\{710\}$ . Die größeren Flächen gaben sehr gute und selbst die kleinen deutliche Reflexe. Die auf die neuen Formen bezüglichen gemessenen und berechneten <sup>1)</sup> Normalwinkel sind folgende:

	Berechnet:	Gemessen:
(100):(610) =	45° 41' 59"	44° 57'
: (320)	47 26 47	47 28
: (543)	57 20 46	57 23
: (302)	44 44 19	44 47
(010):(320)	42 43 13	42 30
: (610)	74 48 1	75 8
: (312)	68 32 50	68 34
(004):(102)	18 58 34	19 41 $\frac{1}{2}$
: (302)	46 10 41	46 9 $\frac{1}{2}$
(110):(523)	43 4 25	43 8
(101):(523)	29 33 48	29 32
: (543)	46 16 7	46 23
(204):(523)	26 36 38	26 42
(101):(543)	85 19 53	85 27
: (312)	24 41 37	24 7
(201):(312)	22 52 43	22 52 $\frac{1}{2}$
(543):(211)	11 46 20	11 47 $\frac{1}{2}$
: (121)	19 1 59	19 2
: (321)	10 47 20	10 47
: (111)	10 28 14	10 30
(523):(121)	36 42 40	36 38

Ref.: K. Zimányi.

<sup>1)</sup> Nach Schraufs Elementen.

**2. J. Szádeczky** (in Klausenburg): **Beiträge zur Geologie des Vlegyásza-Bihar-Gebirges** (Földtani Közlöny 1904, 34, ung. 2—63, deutsch 115—184).

Der Verf. beschreibt in dieser Arbeit, welche wesentlich petrographischen Inhalte ist, die Gesteine des Vlegyásza-Bihar-Gebirges. Die Rhyolithe spielen die herrschende Rolle, und der größte Teil der granitischen Gesteine am Westfuße der Vlegyásza stehen ihrer chemischen Zusammensetzung nach den Daciten am nächsten, weshalb Verf. dieselben Dacogranite nennt.

Die übrigen Eruptivgesteine sind Granit (Pegmatit), Diorit, Quarzdiorit und andesitische Gesteine. Bezüglich der mineralogisch-petrographischen Zusammensetzung der Gesteine müssen wir auf die Originalarbeit verweisen. Die Gesteinsanalysen sind von R. Lunzer ausgeführt.

Ref.: K. Zimányi.

**3. H. Böckh** (in Schemnitz): **Über den Fichtelit als das erste monoklin-hemimorphe Mineral** (Ebenda 335—336 ung., 369—370 deutsch. Mit 1 Textfig.).

Der Fichtelit stammt aus dem Lignit von Redwitz in Bayern. Die Fichtelitsubstanz wurde nach Clarks Methode extrahiert und die aus Lignoinslösung erhaltenen wasserklaren, 4—7 mm langen tafelförmigen Krystalle untersucht. Beobachtete Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{\bar{1}01\}$  und  $*o\{\bar{1}11\}$ , welche letztere Form neu ist. Die Krystalle zeigen Hemimorphismus in der Richtung der Orthodiagonale, indem die Pyramide nur an dem einen Ende dieser Axe ausgebildet war. Hemimorphe Ausbildung beobachtete schon Clark; mit Hilfe der Kundtschen Methode zeigte der Verf., daß der analoge Pol am linken Ende der Orthodiagonale liegt.

Die aus den Messungen abgeleiteten Elemente und berechneten Winkelwerte sind:

$$a : b : c = 1,428 : 1 : 1,755; \quad \beta = 126^{\circ} 57'.$$

	Gemessen:	Berechnet:
$(100):(001) =$	$*53^{\circ} 3'$	—
$(001):(110)$	$*66 40$	—
$(00\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*81 19$	—
$(100):(110)$	$48 58$	$48^{\circ} 47'$
$(100):(11\bar{1})$	$68 51$	$68 45$
$(001):(\bar{1}0\bar{1})$	$75 1$	$75 6$
$(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$71 44$	$71 50$

Ref.: K. Zimányi.

**4. B. Mauritz** (in Budapest): **Pyrit von Fojnica (Bosnien)** (Ebenda 1905, 35, 484—491 ung., 537—544 deutsch. Mit zwei Tafeln).

Die großen, auch einige cm erreichenden Krystalle sitzen auf der Oberfläche des derben Eisenkieses, hingegen die kleinen, zu Messungen geeigneten Krystalle in den Spalten desselben; Begleiter ist Eisenspat, dessen Rhomboëder auf dem Pyrit sitzen. An 57 untersuchten Krystallen wurden goniometrisch die folgenden Formen nachgewiesen:  $a\{100\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $n\{211\}$ ,  $p\{221\}$ ,  $h\{410\}$ ,  $f\{310\}$ ,  $\xi\{11.4.0\}$ ,  $\mathcal{D}\{830\}$ ,  $k\{520\}$ ,  $\mathcal{E}\{12.5.0\}$ ,  $\eta\{940\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $\mathcal{J}\{430\}$ ,  $D\{540\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $\pi\{870\}$ ,  $\nu_1\{560\}$ ,  $D_1\{450\}$ ,  $\mathcal{J}_1\{340\}$ ,  $s\{321\}$ ,  $S\{12.6.1\}$ ,  $*\mathcal{A}\{18.10.5\}$ ,  $*\mathcal{B}\{654\}$ ,  $*\mathcal{B}_1\{456\}$ ; die drei letzten sind für den Pyrit neu und wurden mittels Messungen und Zonen bestimmt. An allen Krystallen kommt  $e\{210\}$  dominierend vor, die häufigsten Formen sind  $a$ ,  $d$ ,  $\nu$ ,

$\mathcal{P}$ ,  $h$ ,  $f$ ,  $D_1$  und  $o$ . Man kann zwei Combinationstypen unterscheiden. Der I. Typus ist beinahe ausschließlich von den Pentagondodekaëdern und Hexaëdern gebildet, es herrscht  $e\{210\}$ , mit großen Flächen treten auf  $h\{410\}$  und  $f\{310\}$ , gut entwickelt sind auch  $d\{110\}$  und  $a\{100\}$ ; wenigstens eine der Formen  $\mathcal{P}_1$ ,  $D_1$  und  $\nu_1$  ist immer ausgebildet, das Oktaëder fehlt oder ist sehr untergeordnet. Die Krystalle des II. Typus zeichnen sich durch ihren Flächenreichtum aus, es herrschen die Pentagondodekaëder  $e\{210\}$ ,  $\mathcal{P}\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$  und  $D\{540\}$ , das Oktaëder und die Dyakisdodekaëder sind stets vorhanden; die rechten Formen finden sich nur selten, das Rhombendodekaëder ist häufig, hat aber ganz kleine Flächen,  $h\{410\}$  und  $f\{310\}$  fehlen immer. Das neue Dyakisdodekaëder  $\mathfrak{A}\{18.10.5\}$ , beobachtete Verf. mehrmals, immer mit geätzten, schwach glänzenden Flächen, es gehört den Zonen  $[100 : 021 = 0\bar{1}2]$  und  $[210 : 645 = 5.\bar{1}0.2]$  an. Die zwei complementären Formen  $\mathfrak{B}\{654\}$  und  $\mathfrak{B}_1\{456\}$  wurden an der flächenreichsten, von 16 einzelnen Formen gebildeten Combination mit je zwei kleinen Flächen beobachtet;  $\{654\}$  liegt in den Zonen:  $[210 : 111 = 1\bar{2}1]$ ,  $[221 : 212 = 3\bar{2}2]$ ,  $[100 : 054 = 0\bar{4}5]$ ,  $[001 : 650 = 560]$  und  $[546 : 870 = \bar{1}2.48.3]$ ;  $\{645\}$  gehört außer diesen entsprechenden Zonen noch  $[213 : 870 = \bar{1}1.24.6]$  und  $[122 : 087 = 2\bar{7}8]$  an.

Von den gemessenen Normalwinkeln sind hier nur die auf die neuen Formen bezüglichen angegeben.

	Beobachtet:	Berechnet:
$\cdot(18.10.5) : (100)$	$= 31^{\circ}57'$	$31^{\circ}50'44''$
$: (111)$	25 50	25 57 14
$: (18.10.\bar{5})$	27 20	27 17 49
$: (18.\bar{1}0.5)$	56 24	56 19 9
$: (5.18.10)$	44 35	44 32 43
$(654) : (100)$	46 52	46 51 41
$: (111)$	9 14	9 16 28
$: (465)$	16 5	16 2 46
$: (321)$	12 53	12 56 0
$(645) : (100)$	46 54	46 51 41
$: (111)$	9 13	9 16 28
$: (654)$	9 10	9 14 38
$: (210)$	35 20	35 22 10

Ref.: K. Zimányi.

5. K. Zimányi (in Budapest): Beiträge zur Mineralogie der Comitate Gümör und Abauj-Torna (Földtani Közlöny 1905, 35, 491—495 ung., 544—548 deutsch. Mit 5 Textfiguren).

Krystallisierter Skorodit, Azurit und Pyrit von Nadabula. Die Skoroditkrystalle sitzen entweder auf dem derben Fahlerz oder dessen Hohlräume erfüllenden porösen Brauneisenstein. Das Fahlerz enthält neben den üblichen Bestandteilen noch viel  $Fe$ , in wägbarer Menge  $As$ , wenig  $Bi$ ,  $Zn$  und Spuren von  $Co$ . Die  $\frac{1}{2}$ —1 mm großen Kryställchen sind säulenförmig, bläulich-grün, haben sehr schwachen Pleochroismus und löschen parallel den Prismenkanten aus. Das Verhalten vor dem Lötrohr ist dasjenige des Skorodits, außerdem wurde  $Fe$  und  $As$  analytisch nachgewiesen. Beobachtete Formen:  $d\{120\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ . Die Flächenbeschaffenheit gestattete keine genauen Messungen, jedoch war die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte genügend. Die begleitenden Mineralien sind: Malachit,

Azurit und Kupferkies; der Azurit bildet kaum 1 mm messende längliche papierdünne Kryställchen.

Die 1—3 mm großen Pyritkrystalle sitzen auf spätigem Siderit und Quarz, Begleitmineralien sind Kupferkies und As-haltiges Fahlerz. Die Combinationen von  $o\{111\}$  und  $a\{100\}$  bilden meistens den sogen. »Mittelkrystall«; nicht selten tritt noch ein sehr stumpfes Ikositetraëder und ein unbestimmbares, linkes Pentagondodekaëder auf. Das Ikositetraëder ist für den Pyrit neu, aus den Messungen wurde es zu  $\rho\{711\}$  bestimmt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$(711):(111) =$	$43^{\circ} 24'$	$43^{\circ} 19'$
$(711):(7\bar{1}1)$	15 59	16 6

Manganerz von Alsósajó. Die Hohlräume eines Brauneisensteines werden von einem schwärzlichgrauen, matten Erz erfüllt; in den größeren Räumen sind kurzprismatische, stark glänzende Kryställchen drusig auf einander gewachsen. Die Ausbildung erinnert an die einfachen Krystalle des Manganit, Spaltbarkeit ist auch noch zu erkennen, der Strich ist jedoch schwarz und beim Erhitzen verlieren dieselben wenig Wasser. Die Kryställchen bestehen aus einem in Pyrolusit noch nicht vollkommenen umgewandelten Manganit.

Baryt und Calcit von Rákó kommen in einem dichten, rostbraunen, teils lockeren und ockergelben Brauneisenstein vor. Die  $1\frac{1}{2}$ —3 mm großen, farblosen Barytkryställchen sind nach der Basis tafelförmig und von einfacher Combination. Bestimmt wurden die Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\chi\{130\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\eta\{320\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $\alpha\{111\}$ . Der Kalkspat von der Form  $e\{01\bar{1}2\}$  mit stark gestreiften und gekrümmten Flächen ist nicht selten stark corrodirt.

Der Calcit von Szentandrás sitzt ebenfalls auf Brauneisenstein; die Krystalle sind corrodirt und werden von  $e\{01\bar{1}2\}$  oder einem steilen negativen Rhomboëder, welches — wie nach den mit der Spaltungsform gebildeten Kanten zu schließen ist —  $f\{02\bar{2}1\}$  ist, gebildet.

Ref.: K. Zimányi.

**6. J. v. Szádeczky** (in Klausenburg): **Die Aluminiumerze des Bihargebirges** (Földtani Közlöny 1905, 35, 213—231 ung., 248—267 deutsch. Mit einem geologischen Übersichtskärtchen im Text).

»Aluminiumerze« nennt der Verf. aus verschiedenen Mineralien zusammengesetzte Gesteine, deren mikroskopische Structur und chemische Zusammensetzung dem Beauzit ähnlich sind. Die Arbeit ist hauptsächlich geologischen und petrographischen Inhaltes, berührt aber auch Mineralogisches. Es wird das Vorkommen der Aluminiumerze im südlichen und nördlichen Teile des Bihargebirges beschrieben; in jenem wie in diesem Teile gehen sie in Eisenerze über. Die nördlichen Lagerstätten liegen hauptsächlich in der Umgebung von Remez und erstrecken sich bis zur Gemeinde Dámos rings um das Dacitmassiv des Botiberges, sie sind Jura- und Kreidekalken ein- und aufgelagert. Auf die in der südlichen Hälfte des Bihargebirges, in der Gegend von Rézbánya, Petrosz und Szkerisora auftretenden Lagerstätten stieß der Verf. bei seinen geologischen Aufnahmen; dieselben bilden von SO nach NW streichende Züge, welche im NW die Dacogranitstöcke von Rézbánya und Petrosz umschließen.

Die Aluminiumerze haben Oolithstructur und sind so dicht, daß diese und der größte Teil der Gemengteile nur mikroskopisch erkennbar ist; in Dünn-



schliffen sieht man oft die Kügelchen auseinandergerissen, wodurch unregelmäßige Gebilde entstanden. Ihrer Farbe nach lassen sich folgende Erze unterscheiden: a) dunkel rotbraune, welche die gewöhnlichsten sind, mit viel Magnetitkügelchen oder Adern; b) gelbe, graue oder rote hellere; diese bilden hauptsächlich die Ränder der Lager und sind ärmer an eisenhaltigen Mineralien; c) dunkel graubraune oder schwarze bilden die Übergänge von den gewöhnlichen Aluminiumerzen zu den in demselben Zuge vorkommenden Magnetitlagern; in diesen dunklen Erzen sind Magnetitkörnchen gleichmäßig verteilt.

Der Magnetit bildet 1—3 mm große Kügelchen oder Linsen und kommt in größter Menge in den dunkeln Aluminiumerzen vor. Göthit fand sich makroskopisch in einem Hohlraum des Magnetits, in Gestalt langgestreifter Säulchen; in den Aluminiumerzen bildet er mikroskopische, radialfaserige Gruppen. Seltener finden sich Ilmenit, Pyrit, Chalkopyrit und als Verwitterungsproducte Limonit und Malachit. Von den Aluminiumoxydmineralien waren nachweisbar Diaspor als weiße, radialfaserige Aggregate, deren sehr kleine Kryställchen selten 0,1 mm erreichen; dieses Mineral bildet auch den Hauptbestandteil der grauen oder grünlichweißen kleinen Kügelchen der Aluminiumerze, ferner an der Oberfläche schöne glänzende Incrustationen, deren Dicke 1 mm kaum erreicht.

Der Gibbsit bildet ebenfalls Kügelchen oder Incrustationen mit faseriger Structur, er kommt mehr in den secundären Spalten und Hohlräumen vor. Korund fand sich in größter Menge in braunem Aluminiumerz des Korna; es sind kleine nach  $c\{0001\}$  tafelige Kryställchen, deren größte Breite 0,25 mm erreicht; sie haben meistens blaue Farbe, der Pleochroismus ist auffallend und zwar  $o$  dunkelblau,  $e$  grünlichblau oder meergrün; an größeren Tafeln sieht man das negative Axenbild. Der Korund kommt ebenfalls in den Kugelgebilden vor. An den Rändern der Lager kommen als Verunreinigungen vor Quarz, Chlorit und Glimmer.

Verf. ließ das specifische Gewicht der verschiedenen Vorkommen bestimmen, aus 15 einzelnen Bestimmungen erhielt E. Balogh folgende Grenz- und Mittelwerte:

	Grenzwerte:	Mittelwerte:
a) rotbraune Aluminiumerze	3,013—3,454	3,339
b) hellere —	2,964—3,25	3,105
c) dunkle —	3,387—3,720	3,545

Wie man sieht, sind die schwersten die viel Magnetit enthaltenden dunklen Aluminiumerze.

Es werden einige Analysen mitgeteilt, welche sich auf Aluminiumerze im nördlichen Bihargebirge aus den Lagerstätten von der Umgebung von Remeč beziehen. I. rotes (Analyse der chemischen Versuchsanstalt in Klausenburg), II. braunrotes (Analyse von J. Friedmann in Budapest), III. rotes (Analyse von Prof. A. Neuherz in Schemnitz), IV. braunes, korundhaltiges, V. graubraunes, VI. hell gefärbtes, grünlichgelbes Aluminiumerz (die drei letzteren Analysen von der chemischen Versuchsanstalt in Klausenburg)<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nur die I., IV. und VI. Analyse sind vollständig, da bei II, III und V 40, 6 bzw. 130/0 fehlen, und das Hydratwasser nicht angegeben ist.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$Al_2O_3$	56,63	50,86	53,462	61,79	56,23	76,01
$Fe_2O_3$	28,89	22,08	19,464	25,29	30,83	13,90
Durch Glühen entfernbare Hydratwasser	10,42	—	—	8,16	—	—
$SiO_2$	3,53	16,57	20,516	3,76	—	—
$TiO_2$	—	—	—	0,61	—	—
$CaO$	Spuren	0,31	0,395	Spuren	—	—
$MgO$	—	0,13	0,416	—	—	—
Hygroskopisches Wasser	—	—	—	0,23	—	—
Bei 180° C. sich entfernen- des Wasser	—	—	—	—	—	0,56
Von 180° C. bis zur Rotglut eingetretener Gewichtsverlust	—	—	—	—	—	9,88
	99,47			99,84		100,35

Die Analyse I steht nahe derjenigen des Beauzit von Revest bei Toulon; bezüglich des hohen  $SiO_2$ -Gehaltes bei den Analysen II und III bemerkt der Verf., daß man in diesen Erzen nie so viel Quarz mikroskopisch konstatieren kann, daß ein so großer Kieselsäuregehalt zu folgern wäre. Der Diaspor, welcher Incrustierung auf dem braunen Aluminiumerze des Muncsásza bildet, wurde auch analysiert (von A. Ruzicska in Klausenburg).

Spec. Gewicht 3,28

$Al_2O_3$  84,95

$H_2O$  14,26

Aus den tektonischen Verhältnissen, den in der Umgebung auftretenden Thermalquellen und aus der oolithischen Structur der Aluminiumerze schließt der Verf. auf hydrothermale Bildungsweise derselben.

Ref.: K. Zimányi.

**7. H. Böckh** (in Schemnitz) und **K. Emszt** (in Budapest): **Über ein neues, wasserhaltiges, normales Ferrisulfat, den Jánosit<sup>1)</sup>** (Földtani Közlöny 1905, 85, 76—78 ungarisch, 139—142 deutsch. Mit 1 Textfigur).

Im Graphitschiefer des Vashegy bei Szirk (Comitat Gömör) kommen stellenweise Ausblühungen von Sulfaten vor; sie bildeten sich durch Zersetzung des  $FeS_2$ . Die Verff.<sup>2)</sup> beschreiben ein pulverförmiges grünlichgelbes Mineral; es bildet mikroskopische Kryställchen, dem aber als Verunreinigung ein amorphes Eisensulfat beigemischt ist, von welchem es sehr schwer zu befreien ist. Unter dem Mikroskope sieht man sehr kleine (0,03—0,07 mm lang, 0,02—0,05 mm breit und bis 0,02 mm dick) rhombische Täfelchen, deren spitzer Winkel abgestumpft ist; die Hauptfläche, nach welcher auch die Spaltbarkeit vorzüglich ist, wird als  $c\{001\}$ , die Hauptbegrenzungsflächen der Täfelchen als  $m\{110\}$  und die Abstumpfungsfläche als  $b\{010\}$  betrachtet. Die Prismenwinkel wurden annäherungsweise zu  $104^\circ$  beziehungsweise  $79^\circ$  bestimmt; die Verff. beobachteten auch eine Spaltungsrichtung nach  $m\{110\}$ .

1) S. auch diese Zeitschr. 1907, 48, 369.

2) Der kristallographisch-optische Teil der Arbeit stammt von H. Böckh, der chemische von H. Emszt.

Nach seinem optischen Verhalten ist das Mineral rhombisch; die Ebene der optischen Axen ist parallel {010}, die erste Mittellinie ist senkrecht zu {001}. Die Doppelbrechung schwach und negativ, die Lichtbrechung mittelmäßig. Die Kryställchen sind pleochroitisch,  $c$  = grünlichgelb,  $b$  = farblos. Härte 2—2,5; spec. Gewicht in Benzol bestimmt 2,54—2,548.

In Wasser ist das Mineral löslich. Ein Teil des Krystallwassers entweicht schon bei 100° C., das Ganze bei 250° C. Die Analyse führte auf die Formel  $(SO_4)_3Fe_2 \cdot 9H_2O$  und gab folgendes Resultat:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	20,653	19,93
SO <sub>4</sub>	50,715	51,25
H <sub>2</sub> O	28,503	28,82
Al	Spuren	—
	99,871	

Da dieses Sulfat weder mit dem Coquimbite noch mit dem Quenstedtite identifiziert werden kann, stellen die Verff. auf Grund der Untersuchungsergebnisse dasselbe als neue Mineralspecies auf, und benennen es zu Ehren des Directors der königl. ungarischen geologischen Anstalt, János Böckh, Jánosit.

Ref.: K. Zimányi.

8. E. Weinschenk (in München): Über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit (Földtani Közlöny 1906, 36, 182—185 ungarisch, 224—228 deutsch. Mit 1 Textfigur).

Die Untersuchungen, welche der Verf. an selbst gesammelten Proben und am Originalmaterial Böckhs ausführte, bestätigten, daß der »Jánosit« kein neues Mineral, sondern eine feinschuppige Varietät des Copiapit<sup>1)</sup> ist. Es wurde am Originalmaterial der Prismenwinkel an den winzigen Kryställchen zu 106°—109° bestimmt, der betreffende Winkel beim Copiapit ist (100):(001) = 108°; die Abstumpungsfläche ({010} beim Jánosit, {109} beim Copiapit) bildet mit den beiden Prismenflächen nahezu gleichen Winkel. Senkrecht auf die Tafelfläche ({001} beim Jánosit, {010} beim Copiapit) tritt eine negative Mittellinie aus, der Axenwinkel ist groß und nahe an 90°, bei Copiapit ebenfalls eine negative Mittellinie, welche einen zu 90° naheliegenden spitzen Axenwinkel halbiert. Es wurde auch die Lichtbrechung nach der Methode Schröder van der Kolks direct gemessen; die Doppelbrechung wurde nicht schwach, sondern stark gefunden, für Na-Licht:  $\alpha = 1,520$ ,  $\beta = 1,547$ ,  $\gamma = 1,572$  und  $\gamma - \beta = 0,025$ ,  $\gamma - \alpha = 0,052$ , die Interferenzfarben der dünnsten Schüppchen sind noch deutlich. Verf. fand am Copiapit von Mina Lautara (Antofagasta in Chile) am Originalmaterial Darapskys<sup>2)</sup> die krystallographischen und optischen Eigenschaften, sowie die Spaltbarkeit vollständig übereinstimmend mit denen des Jánosits. Die Abweichung im specifischen Gewicht hat nicht viel Bedeutung, da dessen Bestimmung bei feinschuppigem Material von geringer Sicherheit ist. Über den scheinbaren Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ist zu bemerken, daß die Analyse des Jánosits nur approximative Bedeutung hat, da das analysierte Material nicht rein war; aber auch die Copiapitanalysen könnte man auf die Formel des Jánosits zurückführen, ist doch von feinschuppigem und leicht veränderlichem Minerale schwierig geeignetes Material zu erhalten.

Ref.: K. Zimányi.

1) Vergl. auch diese Zeitschr. 1889, 15, 14—19.

2) Diese Zeitschr. 1893, 21, 147—148.

**9. H. Böckh** (in Schemnitz) und **K. Emszt** (in Budapest): **Über Unterschiede zwischen Jánosit und Copiapit. Antwort auf den Artikel Dr. E. Weinschenks: „Über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit“** (Földtani Közlöny 1906, 86, 186—195 ung., 228—239 deutsch. Mit 2 Textfig.).

Die Verff. verteidigten ihren Standpunkt E. Weinschenk gegenüber, daß der Jánosit eine gut charakterisierte und vollkommen sichere neue Mineralspecies ist, welche mit dem von Linck untersuchten Copiapit nicht identifiziert werden kann; sie weisen auf die Unterschiede hin, welche bezüglich der Winkelwerte, der Spaltbarkeit und des optischen Axenwinkels teils beim Jánosit, teils bei dem von Des Cloizeaux, Bertrand, Linck und Weinschenk untersuchten Copiapit bestehen. Es wird auch für fraglich gehalten, ob der von Weinschenk zum Vergleiche untersuchte Copiapit von Mina Lautara identisch ist mit demjenigen Lincks. Die Verff. haben nochmals den Prismenwinkel  $((100):(001)$  bei Copiapit) gemessen und als Mittel zahlreicher Messungen  $102^{\circ}$  (Grenzwerte  $100\frac{1}{2}^{\circ}$ — $103\frac{1}{2}^{\circ}$ ) und für  $(110):(010)$  bzw.  $(\bar{1}10):(010)$   $129^{\circ}$  (Grenzwerte  $127^{\circ}$ — $131^{\circ}$ ) gefunden; hingegen wären diese letzteren entsprechenden berechneten Winkel bei Copiapit  $(\bar{1}00):(\bar{1}09) = 122^{\circ}2'$  und  $(001):(\bar{1}09) = 129^{\circ}53'$ . Außer der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach der Tafelfläche konnten die Verff. nur noch die zwei gänzlich gleichwertigen nach den Prismenflächen beobachten.

Zum Zwecke einer nochmaligen Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde ganz reiner Jánosit ausgesucht und derselbe vorher chemisch identifiziert; mit dem Volumenometer wurde erhalten 2,548. Bezüglich des optischen Verhaltens wird bemerkt, daß bei ganz frischem Jánosit die Doppelbrechung etwas kleiner ist; bei einer Dicke von 0,025 mm zeigen die Täfelchen gelb erster Ordnung, die allerdünnsten bleiben grau. Im Gegensatze mit Weinschenk fanden die Verff., daß der frische, einheitliche Jánosit auch bei weißem Lichte vollständig auslöscht.

Das chemische Verhalten und die Zusammensetzung betreffend wird erwähnt, daß der Jánosit sich in etwas feuchter Luft sehr schnell in Copiapit umändert; nach einigen Monaten waren die Knollen nur im Inneren unveränderter Jánosit, das Äußere verwandelte sich in ein basisches Sulfat, dessen chemische Zusammensetzung folgende ist:

Fe	24,170
Al	Spuren
SO <sub>4</sub>	48,023
H <sub>2</sub> O	31,215
	<hr/> 100,408

Bei dieser Umwandlung des Jánosit wird seine Farbe mehr gelb und mit der Zeit verliert er seine Durchsichtigkeit; das spec. Gewicht vermindert sich, es wurde in Benzol 2,24—2,26, im Volumenometer 2,28 gemessen, und das mit dem Jánosit vorkommende amorphe Eisensulfat 4,41. Vergleichen wir die Zusammensetzung dieses basischen Sulfates mit der Copiapitanalyse (Lincks) und dessen berechneten Werten, so finden wir eine gute Übereinstimmung; verdoppeln wir aber das Molekül des Jánosits und substituieren wir ein Molekül SO<sub>4</sub> durch 2(HO), so erhalten wir die Zusammensetzung des Copiapits:



[Anmerkung des Ref. Es wäre wünschenswert gewesen, den Jánosit nochmals einer quantitativen chemischen Analyse zu unterziehen, nachdem es den

Verf. gelang, denselben ganz rein vom amorphen Eisensulfat zu isolieren. Nicht recht erklärlich findet es Ref., daß sich der Jánosit nicht schon in den Gruben, wo doch seine Bildung bei großer Feuchtigkeit stattfand, in das basische Sulfat umwandelte.]

Ref.: K. Zimányi.

**10. E. Weinschenk** (in München): **Nochmals Copiapit und Jánosit** (Földtani Közlöny 1906, **36**, 289—294 ungarisch, 359—366 deutsch).

Diese Arbeit ist eine Erwiderung auf die vorhergehende; es wurde zum Vergleiche ein neues und unverändertes Material von Copiapo untersucht und noch einige neue Daten angeführt zur Bekräftigung der Identität des Jánosit mit Copiapit. Die Winkelmessung an den sehr gut ausgebildeten Copiapitkrystallen, eine partielle chemische Analyse ( $Fe_2O_3$  31,0 %) und die Bestimmung des spezifischen Gewichtes (2,19) bewiesen, daß dieses Material identisch ist mit Lincks Copiapit und auch mit dem ersten Vergleichsmaterial des Verfs. von Tierra Amarilla. Auch an diesem neuen Copiapit sind die Spaltungsrichtungen nach {001} und {100} vorhanden, welche Linck nicht beobachtete. Verf. berichtigt seine frühere<sup>1)</sup> Beobachtung bezüglich des optischen Axenwinkels dahin, daß die auf der Tafelfläche austretende negative Bisectrix den stumpfen Axenwinkel halbiert; gänzlich übereinstimmend sind diese optischen Verhältnisse auch bei dem Jánosit; beide besitzen eine ziemlich kräftige Doppelbrechung mit einem von 90° nicht allzu sehr differierenden Axenwinkel.

Die Krystallform des neuen Vergleichsmaterials stimmt völlig überein mit Lincks diesbezüglichen Angaben; die Kleinheit der Jánositkryställchen und die Unvollkommenheit ihrer Entwicklung erschwert die kristallographische Untersuchung. Bei neueren Messungen erhielt Verf. für den Prismenwinkel des Jánosit im Mittel 106° ca., wobei aber die Differenz der äußersten Werte 8° ca. ist! Die unsymmetrische Lage der Fläche {109} bzw. {010} zu den anstoßenden Flächen {001} und {100} bzw. {110} und {110} läßt sich nur bei den größeren, gut entwickelten Copiapitkrystallen sicher stellen, bei dem Jánosit ist wegen der außerordentlich schmalen Abstumpfung eine zuverlässige Messung nicht möglich. Jánosit und Copiapit löschen in den {010} parallelen Spaltblättchen infolge einer schwachen gekreuzten Dispersion unvollkommen aus. Der Verf. betont nochmals, daß das abweichende spezifische Gewicht bei einer feinschuppigen Substanz, so auch die kleinen Differenzen der Analyse bei einem unreinen Material bei der Bestimmung kaum maßgebend sein dürften; es wurde an 0,3 g ausgesuchtem und vollkommen reinem Jánosit das spezifische Gewicht im Pyknometer zu 2,17 gefunden und die analytische Bestimmung des  $Fe_2O_3$  ergab 30,8 %, also übereinstimmend mit Copiapit. Verf. fand an seinem Jánosit nicht die geringste Umwandlung in Copiapit. Schließlich hebt der Verf. noch die Paragenesis an den Stufen von Copiapo hervor und erinnert daran, daß Copiapit ein sehr verbreitetes Oxydationsproduct ist, wohingegen Coquimbit und Quenstedtit seltener vorkommen. Die Unterlage der Stufen bildet das neutrale Sulfat der Coquimbit mit  $9H_2O$ , darüber folgt der Quenstedtit mit  $10H_2O$  und zuletzt setzte sich Copiapit mit  $18H_2O$  ab.

Ref.: K. Zimányi.

**11. H. Böckh** (in Schemnitz) und **K. Emszt** (in Budapest): **Antwort auf den Artikel Dr. E. Weinschens: „Nochmals Copiapit und Jánosit“** (Ebenda 404—410 ungarisch, 455—463 deutsch).

<sup>1)</sup> Siehe das Referat auf S. 75 dieses Heftes.

Die Ausführungen der Verff. sind größtenteils polemischen Inhaltes, teils Wiederholungen ihrer früheren Beobachtungen; in der Schlußfolgerung wird gesagt, daß der Jánosit nicht mit der durch Linck untersuchten Substanz identifiziert werden kann, nur in dem Falle, daß in Lincks Messungen ein Irrtum vorhanden wäre. Der Jánosit wandelt sich mit der Zeit in eine Substanz um, welche chemisch mit dem Copiapit übereinstimmt, zugleich vermindert sich auch sein spezifisches Gewicht. Die Verff. hatten auch Gelegenheit, die Originalkrystalle Lincks zu untersuchen, welche aber zu Controllmessungen nicht mehr geeignet waren; außerdem wurden ihnen von Prof. Bücking noch einige »Copiapit«-Krystalle<sup>1)</sup> zugesendet. Diese letzteren spalten vortrefflich nach dem Prisma, dessen Winkel  $102^{\circ}$  ist; auf Grund dieser Eigenschaften halten die Verff. dieselben für identisch mit dem Jánosit.

Ref.: K. Zimányi.

**12. K. Emszt (in Budapest): Bericht über die Tätigkeit des agrogeologisch-chemischen Laboratoriums der königl. ungar. geologischen Anstalt im Jahre 1904** (aus dem Jahresberichte der königl. ungar. geolog. Anstalt für 1904, 279—290).

Hauptsächlich werden Torf- und Gesteinsanalysen mitgeteilt, welche im chemischen Laboratorium der Anstalt ausgeführt wurden. Ein unreiner Graphit von Vashegy (Comitat Gömör) hatte die folgende Zusammensetzung:

C	31,909
H	0,329
O	4,248
H <sub>2</sub> O	0,688
Asche	62,826
	100,00

Amorphes Eisensulfat von Vashegy. Dieses Sulfat kommt mit dem »Jánosit«<sup>2)</sup> als dessen Verunreinigung vor. Wegen zu geringen Materials konnte das spec. Gewicht nicht bestimmt werden. Die chemische Zusammensetzung des Sulfates ist  $Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$ , das Analysenresultat:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	23,546	23,728
SO <sub>4</sub>	60,693	61,033
H <sub>2</sub> O	15,891	15,239
	100,00	100,00

Ref.: K. Zimányi.

**13. B. Mauritz (in Budapest): Bournonit von der Mine Pulacayo in Bolivien** (Annales histor.-nat. Musci Nat. Hungarici 1905, 3, 461—469 ungarisch, 470—472 deutsch. Mit 4 Tafel).

Der Verf. beschreibt kristallographisch den zuerst von A. Frenzel<sup>3)</sup> erwähnten und analysierten Bournonit von Pulacayo, welcher sich mit Fahlerz und Kupfererz findet. Die scheibenförmigen Krystalle erheben sich aus der derben Grundmasse meistens nur zur Hälfte; räderartige Zwillingsgebilde sind sehr häufig,

<sup>1)</sup> Der Fundort ist nicht angegeben.

<sup>2)</sup> Vergl. das Referat über den Jánosit auf S. 74 dieses Heftes.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 1897, 28, 608.

aber diese kristallographisch zu entziffern ist nicht immer möglich. Die größte Dimension der Krystalle ist 1—3 mm. An 20 Krystallen, von welchen nur zwei einfach waren, konnten 29 Formen goniometrisch festgestellt werden. Die kristallographische Orientierung ist diejenige nach Dana, zur Berechnung dienten Miers' Grundwerte, mit dessen Messungen die des Verf. gut stimmen. Das mit einem \* bezeichnete Makrodoma ist für den Bourbonit neu.  $c\{001\}$ ,  $a\{010\}$ ,  $x\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $l\{320\}$ ,  $f\{120\}$ ,  $i\{130\}$ ,  $n\{011\}$ ,  $g\{021\}$ ,  $\Sigma\{031\}$ ,  $b\{013\}$ ,  $o\{101\}$ ,  $x\{102\}$ ,  $\varepsilon\{103\}$ ,  $\alpha\{201\}$ ,  $\vartheta\{301\}$ ,  $*g\{601\}$ ,  $\Omega\{114\}$ ,  $\varphi\{113\}$ ,  $u\{112\}$ ,  $y\{111\}$ ,  $\mu\{332\}$ ,  $g\{221\}$ ,  $v\{211\}$ ,  $\varrho\{121\}$ ,  $s\{212\}$ ,  $O\{213\}$ ,  $\xi\{214\}$ .

Man kann zwei Hauptcombinationstypen unterscheiden: 1) sehr kurzprismatische bis dicktafelförmige mit großer Basis; 2) stumpfpyramidale mit ziemlich großen  $u\{112\}$ -Flächen, gut entwickelten Pinakoiden und kleiner Basis. Charakteristisch ist, daß die Flächen mancher Formen ausgehöhlt sind, hauptsächlich von  $u\{112\}$ ,  $O\{213\}$  und  $o\{101\}$ ; mit den vollkommensten, glatten Flächen erscheint  $b\{100\}$ , die Prismenflächen sind immer gestreift,  $m\{110\}$  ist die häufigste, aber mit kleinen Flächen;  $n\{011\}$ ,  $o\{101\}$  und  $O\{213\}$  oft mit großen, sammetartigen, matten Flächen. Sehr interessant sind die Zonenverhältnisse; abgesehen von den Hauptzonen der Prismen und Domen konstatierte der Verf. noch 18 Zonen; ausgenommen die Formen  $l\{320\}$  und  $*g\{601\}$  konnten die übrigen wenigstens in zwei Zonen gemessen werden. Die Krystalle sind sehr flächenreich, an einem Zwillinge wurden 21 Formen bestimmt. Die Zwillinge sind Juxtapositionen nach  $\{110\}$ ; sehr gewöhnlich sind aus wiederholten Zwillingslamellen gebildete Krystalle.

Für die neue Form wurde gemessen:

Beobachtet:	Berechnet:
$(601):(100) = 10^{\circ}0'$	$9^{\circ}53'$

Als fragliche Formen wurden beobachtet:  $\{325\}$ ,  $J\{123\}$ ,  $\{449\}$ ,  $\{530\}$  und  $\alpha\{230\}$ .

Ref.: K. Zimányi.

**14. J. Schmidt (in Nagybánya): Aufschließung der Ló-Grube des westlichen Teiles des königl. ungarischen Bergwerkes Veresváz (Bányász. és Kohászati Lapok 1905, 41, 143—149, ungarisch. Mit 4 Textfiguren).**

Mit dem reichen Erzvorkommen von Veresváz bei Nagybánya (Comitat Szatmár) wird nicht nur Pocherz, sondern auch freies Gold gewonnen; die Erzgänge sind an den Andesit gebunden. Das gediegene Gold kommt meistens im Quarz eingesprengt vor, seltener draht- oder moosförmig. Der Erzgang besteht aus dem Gemenge der Mineralien: Bleiglanz, Zinkblende, Schwefelkies und Kupferkies. Nach einem in der ungarischen Akademie der Wissenschaften gehaltenen (den 17. October 1904) Vortrage des Prof. J. Krenner erwähnt der Verf. den in der Ló-Grube gefundenen Inesit, welcher in den Erzgängen nur dort vorkommt, wo sich auch manganhaltiger Kalkspat findet; der Inesit ist nicht in diesem, sondern in Amethyst eingewachsen.

Ref.: K. Zimányi.

**15. G. Melczer († in Budapest): Über die Sande vom Grunde des Balaton-Sees (aus dem Werke: Die Ergebnisse der wissenschaftlichen Erforschung des Balaton-Sees, Budapest 1905, 1, 1. Teil, 1—2, ungarisch).**

Von den geschlämmten Proben wurden nur die von genügender Körnergröße untersucht, welche noch eine mineralogische Bestimmung gestatteten.

Zuerst wurde mittels der Thoulet'schen Lösung der Quarz und die Mineralien von ähnlichem spezifischen Gewichte von den schweren getrennt, und diese letzteren einer weiteren Bestimmung mit den gebräuchlichen petrographischen Methoden unterzogen. Die beobachteten Mineralien sind: bräunlicher Augit, wenig Diopsid, Epidot sehr gewöhnlich, Olivin, wenig grüner Amphibol, roter Granat, Chloritoid, Turmalin, Ilmenit und sehr wenig Magnetit. Die untersuchten Sande stammen von Aszófő, Keszthely, Tihany-Udvardi, Füzösarok und Boglár.

Ref.: K. Zimányi.

**16. A. Krefčí** (in Prag-Karolinental): (Fluorit von Topělec bei Pisek Abh. d. böhm. Akad. 1905, Nr. 2, 3 S., böhmisch. Mit 2 Textfiguren).

$3\frac{1}{2}$  km N von Pisek beim Dorfe Topělec tritt ein etwa 3 m mächtiger Quarzgang auf, in dessen Drusenräumen Verf. außer Quarzkrystallen auch solche von Fluorit und derbem Flußspat fand; die letzteren sind weiß, graulich oder lichtgrün, mit vorherrschendem Hexaëder, oft Zwillinge; in Combination mit dem Würfel wurden  $r\{731\}$ , das oft sogar vorherrschend wird, und die neue Fläche  $*T^1\{20.4.3\}$  beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:	Grenzwerte:
$(4.3.20) : (20.3.4) =$	$65^0 57'$	$66^0 34'$	$65^0 33' - 66^0 40'$
$: (3.4.20)$	$4 \ 10$	$3 \ 55\frac{1}{2}$	$3 \ 52 - 4 \ 16$

Phosphorescenz deutlich. In kugelförmigen Partien findet man oft eine zonare Verteilung der Farben, innen weißer  $\{hkl\}$ -Kern, in der Mitte blau, außen grün, oder von den zwei letzteren Farben nur eine vorhanden.

Ref.: Fr. Slavík.

**17. Fr. Slavík** (in Prag): Studien über den Mieser Erzdistrict und einige von seinen Mineralien (Ebenda Nr. 19, 44 S., böhmisch mit deutschem Auszuge. Mit 18 Textfiguren).

Baryt von Mies kommt in folgenden sechs Krystalltypen vor:

I. Flächenreiche Krystalle mit entwickelten Zonen  $[011:110]$  oder  $[011:111]$ . Es sind makrodiagonal<sup>2)</sup> verlängerte Krystalle, die Subindividuen größerer Individuen von einfacherer Combination darstellen. Vorherrschende Flächen:  $c\{001\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $m\{110\}$ , in der Zone  $o:m$  noch  $\Theta\{176\}$  immer in ziemlich breiten,  $*t_1\{253\}$ ,  $s\{132\}$ ,  $\xi_1\{143\}$ ,  $*\tau\{1.12.11\}$  in schmalen Lamellen auftretend; weiter in der brachydiagonalen Zone  $*\varepsilon_2\{045\}$ ,  $*\varepsilon_3\{067\}$ ,  $j_2\{054\}$ ,  $b\{010\}$ ; in der makrodiagonalen noch  $a\{100\}$ ,  $l\{104\}$ ; ferner:  $\alpha\{111\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $f\{113\}$ ,  $Y\{177\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $\nu\{212\}$ .

Andere solche Krystalle von demselben Stücke haben eine große Brachypinakoidfläche und statt der Zone  $[011:110]$  die Zone  $[011:111]$  stark entwickelt.

An ihnen treten auf:  $c\{001\}$ ,  $\rho\{012\}$ ,  $*\varepsilon_2\{054\}$ ,  $*\varepsilon_3\{067\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $j_2\{054\}$ ,  $t_2\{032\}$ ,  $b\{010\}$ ;  $*Y_2\{199\}$ ,  $\psi\{166\}$ ,  $\rho\{144\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $\alpha\{111\}$ ;  $d\{102\}$ ,  $a\{100\}$  (ziemlich groß, vertical gestreift);  $\chi\{130\}$ ,  $m\{110\}$ ;  $f\{113\}$ ,  $r\{112\}$ ; zwischen  $c$  und  $y$  kleine Flächen von  $\mu\{124\}$ , zwischen  $b$  und  $\rho$   $\zeta\{154\}$  und  $*\zeta_2\{164\}$ .

1) Signatur vom Ref. geändert.

2) Stellung Haüy-Miller.



Bestimmungsdaten der neuen Flächen:

	Gemessen:	Berechnet:	Kantenzahl:
$\varepsilon_2(065): c(001) =$	$46^\circ 0'$	$46^\circ 23' 50''$	6
$: \dot{m}(110)$	62 39	62 46 47	2
$: \varrho(144)$	15 38	15 3 56	1
$\varepsilon_3(067): c(001)$	48 14	48 22 2	3
$: m(110)$	61 53	61 49 41	1
$: \alpha(111)$	45 6	45 31 44	1
$t_1(253): o(011)$	27 22	27 2 38	5
$\xi(1.12.11): o(011)$	4 11	4 8 48	7
$\zeta_2(164): b(010)$	28 48	28 42 15	2
$: t_2(032)$	9 50	10 20 8	1
$Y_2(199): \alpha(111)$	38 24	38 6 59	1

II. Brachydiagonal verlängerte Tafeln mit stark entwickelten {122}-Flächen: Weiß oder grauweiß, mit vorherrschendem  $c\{001\}$ , ferner  $o\{011\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $m\{110\}$ , in kleineren Flächen  $\varphi\{012\}$ ,  $\varepsilon_1\{035\}$ ,  $u\{101\}$ ,  $\mu\{124\}$ ,  $J\{133\}$ ,  $\zeta\{154\}$ .

IIIa. Sechseckige brachydiagonale Säulen  $ocd$  mit kleinen Flächen von  $y_1\{023\}$ ,  $\varepsilon_1\{035\}$ ,  $\alpha\{111\}$  und  $*\mu_2\{168\}$ . Die neue Fläche wurde aus der Zone  $d:o$  und dem Winkel in derselben bestimmt:

$$*\mu_2(168): d(102) = 45^\circ 45' \text{ gem., } 50^\circ 19' 14'' \text{ ber. (5 Kanten).}$$

IIIb. Ähnliche Krystalle mit  $m$ : Vorherrschend  $c$ ,  $o$ ,  $d$ ,  $m$ , ferner  $y_1\{023\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $s\{132\}$ ,  $*\mu_3\{179\}$  in der Zone  $[o:d]$  und drei unbestimmbare Brachypyramiden.

$$\mu_3(179): d(102) = 52^\circ 16' \text{ gem., } 51^\circ 53' 40'' \text{ ber. (5 Kanten).}$$

IIIc. Unregelmäßig entwickelte Säulen  $ocd$  mit  $\varepsilon_1\{053\}$ ,  $*\mu_3\{179\}$ ,  $Y\{177\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\lambda\{210\}$ .

$$\begin{aligned} \mu_3(179): c(001) &= 45^\circ 47' \text{ gem., } 46^\circ 12' 50'' \text{ ber.} \\ : d(102) &51 \ 41 \quad - \quad 51 \ 53 \ 40 \quad - \end{aligned}$$

IV. Längliche Tafeln mit den Brachydomen  $\varepsilon_1\{035\}$  oder  $j_1\{034\}$  statt  $o$  oder dieses nur in schmalen Facetten neben ihnen auftretend, vorwaltend  $c$ , auf den Enden nur  $d$ : weiße, zum Teil an der Oberfläche matte Krystalle.

Va. Krystalle von spießiger Form, an denen das Brachydoma  $o$  durch eine scharfe Brachypyramide vertreten wird, sind sehr häufig, gewöhnlich von weißgelber Farbe und durchsichtig. Die Brachypyramide gehört immer der Zone  $[o:\alpha]$  an, außer ihr tritt  $d$  und  $c$  fast immer auf; die Kante zu  $c$  fast immer durch schmale Flächen von einer Zweidrittelpyramide abgestumpft.

Die vertretende Pyramide ist an verschiedenen Stufen verschieden.

1)  $\Psi\{166\}$ ; außer  $\Psi$ ,  $c$ ,  $d$  noch kleine Flächen von  $\alpha$ ,  $a$ ,  $m$ ,  $y$ ,  $J\{133\}$  und  $*\Gamma_2\{169\}$ .

$$\Gamma_2(169): c(001) = 41^\circ 58' \text{ gem., } 41^\circ 46' 3'' \text{ ber. (2 Kanten).}$$

2)  $*Y_4\{188\}$  ist eine häufige  $o$  vertretende Pyramide, außer ihr und  $c$ ,  $d$  noch  $u?$ ,  $a$ ,  $\alpha$ ,  $y$ ,  $\Gamma\{1.8.12\}$ .

4) Buchstabenbezeichnung corrigiert von Prchlik in seiner 1906 erschienenen Zusammenstellung, im Original  $Y_1$ .

	Gemessen:	Berechnet:	Kantenzahl:
$Y_4(188): c(001)$	$= 52^0 28'$	$53^0 1' 1''$	21
: $d(102)$	56 38	57 0 35	5
: $m'''(\bar{1}10)$	65 48	66 7 8	2
: $Y_4'(188)$	103 40	104 17 30	1

3)  $*Y_3\{1.16.16\}$  vertritt  $o$  ebenfalls sehr häufig, neben ihr tritt  $c$  immer, obwohl bisweilen untergeordnet,  $d$  fast immer auf, die die Kanten  $Y_3 : c$  abstumpfende Pyramide ist teils die Zweidrittelpyramide,  $*\Gamma_3\{1.16.24\}$ , teils die halbe,  $*\Gamma_4\{1.16.32\}$ , beide, sowie das vorherrschende  $Y_3$ , neu für den Baryt. Sonst wurde an den Krystallen mit  $\Gamma_3$  noch  $zmJ\{133\}$  beobachtet, die Bestimmungswinkel der neuen Formen sind:

	Gemessen:	Berechnet:	Kantenzahl:
$Y_3(1.16.16): m(110)$	$= 57^0 4'$	$56^0 43' 12''$	7
: $m'''(\bar{1}10)$	62 33	62 58 51	9
: $z(111)$	40 57	40 48 55	2
: $d(102)$	59 29	59 22 55	4
: $d'(102)$	63 56	64 24 39	1
: $c(001)$	52 30	52 46 39	12
: $Y_3'(1.16.16)$	104 28	105 6 52	1
$\Gamma_3(1.16.24): c(001)$	41 30	41 16 11	3

Die Krystalle mit  $\Gamma_4$  haben noch  $d, z$  und lieferten folgende Daten für die neuen Formen:

	Gemessen:	Berechnet:	Kantenzahl:
$Y_3(1.16.16): m(110)$	$= 57^0 0'$	$56^0 43' 12''$	1
: $m'''(\bar{1}10)$	61 53	62 58 50	1
: $d(102)$	59 35	59 22 55	3
: $c(001)$	52 54	52 46 39	5
$\Gamma_4(1.16.32): c(001)$	33 3	33 22 9	4

Andere Krystalle weisen eine noch größere Annäherung der vorherrschenden Pyramiden zu  $o$  auf, jedoch ließen sich bei der Kleinheit der Differenz der berechneten Winkel ihre Symbole nicht mit Sicherheit bestimmen.

Vb. Krystalle mit einer zu einem niedrigeren Doma vicinalen Brachypyramide kommen mit denjenigen mit vorherrschendem  $\varepsilon_1$  und  $j_1$  (s. oben IV) vor; die Flächen sind nicht gut genug ausgebildet, so daß die Bestimmung der Pyramide ausbleiben mußte.

VI. Dicke rhombische Tafeln  $cm$  mit untergeordnetem  $o, d$  und  $z$  kommen nur selten vor.

Im ganzen wurden am Mieser Baryt 44 Formen nachgewiesen, von denen die im vorhergehenden mit  $*$  bezeichneten 13 neu sind. Die Fläche  $o\{011\}$  ist eine ausgeprägte Dominante, indem sie gewöhnlich vorwaltet und auch die Zonenentwicklung beherrscht; die Reihe der Flächen reicht in den Zonen  $[o:c]$ ,  $[o:z]$ ,  $[o:m]$  und  $[o:d]$  nur zu einer gewissen Entfernung von  $o$  und die Flächen mit complicierteren Symbolen häufen sich nur in der Nähe von  $o$  als Knotenpunkt an.

Im Sinne der neuestens hauptsächlich von Vernadski und Viola ausgearbeiteten Anschauungen über Krystallogenesen deuten alle Eigentümlichkeiten der Mieser Baryte auf ein Vorwalten der Oberflächenenergie vor der vectoriellen hin.

Der derbe Baryt bildet — außer dem gewöhnlichen groblamellaren — auch stengelig-faserige Aggregate, gewöhnlich von kugeliger äußerer Form, an der Oberfläche entweder glatt oder rauh. Es wurde mikroskopisch festgestellt, daß die Individuen der faserigen Aggregate ebenfalls nach der Brachydiagonale verlängert sind und teils dem brachydomatischen, teils dem spitz-brachypyramidalen Typus angehören.

Anglesit von Mies, ein seltener alter Fund, von Zippe i. J. 1839 erwähnt, bildet grauweiße vertical-säulenförmige Krystalle von der Combination:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $l\{104\}$ ,  $\varphi\{012\}$ ,  $z\{111\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $f\{114\}$ . Die  $c$ - und  $m$ -Flächen weisen Corrosionserscheinungen auf, die mit rhombisch-holoëdrischer Symmetrie im Einklang stehen.

Ref.: Fr. Slavík.

**18. H. L. Barviř (in Prag): Zur Frage nach der Entstehung der Graphitlagerstätten bei Schwarzbach in Südböhmen** (Sitzungsber. der königl. böhm. Ges. d. Wissensch. 1905, Nr. 22, 13 S.).

Wie in der 1897 publicierten böhmisch geschriebenen Abhandlung, vertritt Verf. auch hier die Entstehung von Graphit aus alter Kohle durch Metamorphose, gleichzeitig mit dem Krystallinwerden des Gneißes. Außer der Concordanz der graphitischen Schichten mit dem übrigen Gneiß und Kalkstein, einer gewissen Selbständigkeit der Graphitformen (dieselben wurden in der älteren Arbeit abgebildet) und dem Umstande, daß die Kaolinisierung später erfolgt zu sein scheint, betont der Verf. das Auftreten von Mineralien der contactmetamorphen Kalke in den Graphitpartien. Besonders häufig erscheint hier ein optisch dem Mejonit nahestehender Skapolith, der mehrfach für Feldspat gehalten worden ist; er ist in einigen Partien schwach rötlich gefärbt und unter dem Mikroskope pleochroitisch ||  $c$  rötlich, schwach absorbierend,  $\perp c$  schwach grünlich, fast farblos. Die Gleichzeitigkeit von Skapolith und Graphit erhellt aus ihrem gegenseitigen Einschließen. Nicht ohne Bedeutung ist angesichts dieser Paragenese die Tatsache, daß die Asche der Steinkohle hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde und Kalk mit nur wenig Kali besteht. Außer Skapolith wurde auch Phlogopit beobachtet.

Ref.: Fr. Slavík.

**19. J. Ulléný (in Třebíč, Mähren): Mineralogische Nachlese in Westmähren** (Anzeiger d. naturw. Clubs Proßnitz 1905, S. 54—54, böhmisch).

Gediegen Gold wurde bei Unterkloster bei Třebíč in einem Quarzgerölle, schöne Serpentinopale von grüner und schwarzer Farbe massenhaft bei Nihov unweit Groß-Biteš gefunden. Sonst werden in der vorliegenden Mitteilung neue Fundorte von gewöhnlicheren Mineralien namhaft gemacht: Quarz-, Chalcedon- und Opalvarietäten, Limonit, Magnesit, Sillimanit, Disthen, Granat, Serpentin, Nontronit.

Ref.: Fr. Slavík.

**20. S. Weilberg (in Warschau): Über den Bromlithium-Sodalith** (Annales de l'Université de Varsovie 1905, 3, 1—4).

Verf. hat diesen Sodalith durch Schmelzen von Kaolin mit  $LiBr$  erhalten; es wurden 3—6 g Kaolin mit 40 g  $LiBr$  in einem Porzellanmörser zerrieben und die Mischung in einem großen Platintiegel vorsichtig erhitzt. Nach 5- bis 6stündigem Schmelzen ist die Reaction der Sodalithbildung gewöhnlich beendet.

Die abgekühlte Schmelze von schneeweißer Farbe löst sich leicht in Wasser und es bleibt ein homogenes Pulver zurück, das aus sehr kleinen optisch isotropen Rhombendodekaëdern und abgeschmolzenen rundlichen Körnern besteht.

Dieses Alumosilicat zersetzt sich leicht durch verdünnte  $HCl$  oder  $HNO_3$  und hat folgende Zusammensetzung:  $7(Li_2Al_2Si_2O_8) \cdot 2LiBr$ .

	Gefunden:		Berechnet:	
	a.	b.	a.	b.
$SiO_2$	44,48	oder 44,48	43,47	oder 43,47
$Al_2O_3$	36,44	36,44	36,77	36,77
$Li_2O$	11,90	10,40	10,82	12,36
$LiBr$	—	8,70	8,94	—
$Br$	8,00	—	—	8,22
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,82	100,02	100,00	100,82
$O$	—0,80			0,82
	<hr/>			<hr/>
	100,02			100,00

Den hohen Gehalt an  $SiO_2$  erklärt Verf. dadurch, daß der angewandte Kaolin (es ist auch dessen Analyse angegeben) nicht tadellos war.

Die Zusammensetzung des beschriebenen Sodaliths ist gewissermaßen analog mit der des vom Verf. früher beschriebenen »chromsauren Sodalith«. Diese beiden Substanzen enthalten auf 7 Mol. des Alumosilicates 2 Mol. des Alkalisalzes:



Die Versuche zur Darstellung eines Jod-Lithium-Sodalith waren erfolglos.

Ref.: P. Sustschinsky.

**21. S. Weilberg** (in Warschau): Über einige Doppeloxyde (Annales de l'Université de Varsovie 1905, 3, 1—5).

Bei den Versuchen, Alumo-, Chromo- und Ferrisilicate vom Typus  $RR_2Si_2O_8$  durch Schmelzung mit den Salzen von Alkalien und alkalischen Erden zu bekommen, erhält man oft anstatt des zu erwartenden Silicates Doppeloxyde.

Verf. beschreibt einige Fälle solcher Bildungen, nämlich  $Li_2Al_2O_4$  und  $Li_2Cr_2O_4$ . Im ersten Falle wurden 4 g einer Mischung von  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Li_2O$  acht Tage lang in voller Flamme des Tecluschen Brenners mit 40 g wasserfreiem  $Li_2SO_4$  geschmolzen. Nach der Auslaugung der Schmelze mit Wasser bleibt ein schneeweißes aus ganz kleinen stark doppeltbrechenden abgeschmolzenen Körnchen bestehendes Pulver von  $Li_2Al_2O_4$  zurück, das folgende Zusammensetzung hat:

	Gefunden:	Berechnet:
$Al_2O_3$	77,00	77,27
$Li_2O$	22,47	22,73
$SiO_2$	0,40	—
$SO_3$	Spuren	—
$R^1)$	0,20	—
	<hr/>	<hr/>
	100,07	100,00

4) R ist das Unlösliche in  $HCl$ .

Dasselbe Aluminat  $Li_2Al_2O_4$  mit der Zusammensetzung

$Al_2O_3$	75,75	77,27
$Li_2O$	24,00	22,73
	<hr/> 99,75	<hr/> 100,00

wurde in größeren Körnern durch 36stündige Schmelzung einer Mischung von 3 g  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Li_2O$  mit 30 g  $Li_2SO_4$  im Perrotschen Ofen erhalten. Es konnten dabei ellipsoidale Körnchen mit gerader Auslöschung (und nie isotrope Körner) beobachtet werden; daher vermutet Verf., daß dieses auf pyrogene Weise erhaltene  $Li$ -Aluminat im rhombischen Systeme krystallisiert.

Die entsprechende  $Cr$ -Verbindung:  $Li$ -Chromit  $Li_2Cr_2O_4$ , wurde bei dem Versuche einer Synthese des chromsauren  $Li$ -Sodalithes durch Schmelzung von 30 g  $Li$ -Chromat mit 3 g Kaolin erhalten. Die Schmelze (auf der Peripherie dunkelgrün und in der Mitte braun), nach der Auslaugung mit Wasser, zerfiel in dunkelbraune und grüne zusammengeballte Stückchen amorpher Flocken und ein dunkelbraunes, aus kleinen, an Spinell erinnernde Oktaëder mit halbmetallichem Glanze bestehendes Pulver von  $Li_2Cr_2O_4$ . Letzteres wird von starken Säuren nicht angegriffen, durch geschmolzenes Kaliumpyrosulfat langsam, durch Soda schneller zerlegt. Dieses Pulver ergab nach der chemischen Analyse folgende Zusammensetzung:

$Cr_2O_3$	83,55	83,52
$Li_2O$ <sup>1)</sup>	16,45	16,48
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Bei den Versuchen, in derselben Weise Ferrosilicate zu bekommen, erhält man oft anstatt des zu erwartenden Silicates ein äußerst feines unter dem Mikroskope ganz schwarzes, undurchsichtiges Pulver (darin manchmal schlechte Oktaëder).

Eine Probe solchen durch Schmelzung von  $2SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot CaO$  mit einem großen Überschuße von  $CaCl_2$  erhaltenen Pulvers wurde analysiert und ergab folgende Zusammensetzung:

$Fe_2O_3$	87,60	87,72
$CaO$	12,30	12,28
	<hr/> 99,90	<hr/> 100,00

Ref.: P. Sustschinsky.

22. S. Weilberg (in Warschau): Über ein Ferri- und Chromsilicat (Annales de l'Université de Varsovie 1905, 8, 4—5).

Verf. weist auf die Verschiedenheit des Prozesses beim Schmelzen mit großem Überschuße von Alkalisalzen oder Salzen der alkalischen Erden, der Mischungen  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nRO$  einerseits und  $2SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot nRO$  und  $2SiO_2 \cdot Cr_2O_3 \cdot nRO$  andererseits hin. Beim Schmelzen der Mischung z. B.  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$  mit  $NaCl$  erhält man einen  $Cl$ -Sodalith, dagegen beim Schmelzen einer Mischung von  $2SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot Na_2O$  mit  $NaCl$  erhält man keinen  $Cl$ - $Na$ - $Fe$ -Sodalith, sondern ein Ferrisilicat des Leucit-Ägrintypus.

Es wurden 3 g der Mischung  $2SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot Na_2O$  (vorbereitet aus wässriger Kieselerde, Eisenhydroxyd und Soda) mit 30 g  $NaCl$  beim dunkelkirschroten

1) Aus der Differenz.

Glühen vier Tage lang in der schwächsten Flamme des Tecluschen Brenners so geschmolzen, daß  $\text{NaCl}$  nicht ganz geschmolzen war; es blieb während des Versuches auf der Oberfläche der Schmelze eine halb feste Rinde. Diese Schmelze bestand aus zwei Teilen: im oberen lagen im  $\text{NaCl}$  Hämatitpartikelchen, im unteren (nach der Auslaugung mit Wasser) sah man unter dem Mikroskope a) gelbe längliche Krystalle, b) gelbe geschmolzene Kügelchen, c) Hämatit tafelförmig und d) schwarze undurchsichtige Körnchen. Die gelblichen Krystalle wurden isoliert und untersucht; es waren dünne Prismen (bis 0,8 mm lang und 0,4 mm breit) mit starker Doppelbrechung, paralleler Auslöschung, keiner Spaltbarkeit und kaum bemerkbarem Pleochroismus. Die Analyse dieser Krystalle (durch Aufschließen mit  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ergab folgende Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

	Gefunden:	Berechnet:
$\text{SiO}_2$	52,08	52,10
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	34,43	34,51
$\text{Na}_2\text{O}$	13,40	13,39
	99,91	100,00

Analoge Versuche wurden mit der Mischung  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  gemacht. So wurden 3 g solcher Mischung mit 30 g  $\text{NaCl}$  drei Tage lang in voller Flamme des Tecluschen Brenners geschmolzen. Es wurde ein homogenes grünes Pulver, das unter dem Mikroskope aus kleinen Krystallen besteht, erhalten. Die Krystalle sind rhombisch, klein, ausnahmsweise bis 0,04 mm lang und 0,04 mm breit; gewöhnliche Combination: (110) (100) (010) (011), seltener (110) (100) (101) (111), verlängert nach der  $c$ -Axe, parallele Auslöschung, starker Pleochroismus:  $\parallel c$  gelb,  $\perp c$  grün; die  $c$ -Axe ist die Richtung größter Elasticität; durch starke Säuren unangegriffen, durch geschmolzene Soda und  $\text{B}_2\text{O}_3$  werden sie zerlegt. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist:  $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ .

	Gefunden:	Berechnet:
$\text{SiO}_2$	38,36	38,41
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	48,42	48,43
$\text{Na}_2\text{O}$	13,20	13,16
	99,98	100,00

Zum Schlusse weist Verf. darauf hin, daß es einstweilen schwer zu entscheiden ist, ob die Gruppen  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  und  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  fähig sind, sodalith-ähnliche Substanzen zu bilden und ob sie im freien Zustande existieren können; jedenfalls beweist aber die Existenz der beschriebenen Verbindungen, daß die Ferri-, Chromo- und Alumosilicate unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen sich ganz verschieden verhalten; die Ferrisilicate sind beständiger, wenn sie mehr sauer sind, Ferri- und Chromosilicate bilden keine Doppelsalze mit  $\text{NaCl}$  und unterscheiden sich von den entsprechenden Alumosilicaten dadurch, daß sie in Säuren unzersetzbar sind.

Ref.: P. Sustschinsky.

**23. F. Loewinson-Lessing** (in St. Petersburg): **Notiz über Umformung von Krystallen unter Druck** (deutsch) (Verh. min. Ges. 1905, 48, 183—189. Mit einer Tafel).

Die von F. Rinne publicierten (N. Jahrb. f. Min. usw. 1904, 1, 114—122) Beobachtungen über Umformung von Steinsalz und Sylvin geben dem Verf. Veranlassung, seine alten, in den Jahren 1894—1896 im mineralog. Cabinet der

Dorpater Universität gemachten Experimente zu veröffentlichen. Die untersuchte Substanz wurde nach der von Kick angewandten Methode in einem cylindrischen Kupfergefäße einem durch Ölpreſse erzeugten Drucke von mehreren tausend Atmosphären unterworfen. Verf. beschreibt Versuche mit folgenden Substanzen: Steinsalz, Gyps, Kalkspat, Hornblende, Marmor und Akmit; die Resultate sind durch eine beigelegte Tafel mit elf Figuren erläutert.

Ref.: P. Susterschinsky.

**24. J. Samoiloff** (in Nowo-Alexandria): **Über Goldkrystalle aus der Goldwäſche Wernyi (Lena-Golddistrict)** (Verh. d. russ. kais. min. Gesellsch. 1905, 48, 237—243).

Die Krystalle wurden dem Verf. von Herrn A. P. Gerassimoff zur Untersuchung übergeben. Die Krystalle (0,3—0,8 cm groß) trügen gewöhnlich {100}, {111}, Combinationen in Kubooktaedern und Zwillingen nach dem Spinellgesetz. Die chemische Analyse eines sorgfältig gereinigten Krystalles ergab:

Au	92,02
Ag	8,20
	<hr/> 100,22

Diese Analyse entspricht ziemlich genau der Formel  $Au_6Ag$  (berechnet: Au 91,64, Ag 8,36). Vor der Analyse wurde an dem zu untersuchenden Krystalle das spec. Gewicht (mittels Pyknometer) bestimmt und ergab 18,14 (bei 14,90° C.).

Manche Krystalle enthalten Quarzeinschlüsse und auch Abdrücke derselben, wie es auf den beigelegten Photographien zu sehen ist. Daher vermutet Verf., daß die beschriebenen Krystalle aus Quarzgängen entstanden sind.

Ref.: P. Susterschinsky.

**25. P. P. Susterschinsky** (in St. Petersburg): **Geologische Beobachtungen in der Besitzung Kasli im Bergwerkbezirke Kyschtim im Gebiete des Flusses Maik** (Mater. zur Geologie Rußlands 1904, 82, 224—268. Mit einer geologischen Karte).

Es wurden unter anderem vom Verf. folgende Mineralien gefunden: 1) Granat in kleinen (1—2 mm) Dodekaedern im eruptiven Gesteine des 176. Quartals, am linken Ufer des Srednij Maik; 2) Magnetit in gut ausgebildeten Oktaedern (bis 1,5 cm) im Chloritschiefer des 149. Quartals (1 Werst nördlich vom Berge Listwennaja) und des 157. Quartals (am linken Ufer des Großen Maik); 3) Titaneisen in kleinen abgerundeten Stücken in der Goldseife Uspenskaja; 4) schwarzer Turmalin in länglichen (bis 2 cm) prismatischen Krystallen in Blöcken von Chloritschiefer der Goldseife Sabanaiewsk; 5) Zirkon des pyramidalen Typus (Krystalle bis 1 cm), außer den Goldseifen, im Muttergesteine Miascit auf den Bergen Wischniowy, Borsowskija, Sobatschja und auf der 9. Werst der Straße von Kaslinsky Zavod nach der Eisenbahnstation Maik.

Ref.: P. Susterschinsky.

**26. L. L. Iwanoff** (in Kiew): **Ein wasserhaltiges Calciumcarbonat aus den Umgebungen von Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin)** (Annuaire géologique et minéralogique de la Russie 1905, 8, 23—25. Mit 1 Tafel).

Das untersuchte Mineral wurde in Höhlungen von Palãoöcänmergel am linken Ufer des Flusses Weichsel beim Dorfe Góra Pulawska gegenüber der Vorstadt Nowo-Alexandria gefunden. Das Mineral ist bemerkenswert durch seine sonderbare Form, indem es wie ein weißer Schimmelpilz oder eine dünne Watteschicht auf der Oberfläche des Mergels aussieht. Bei mikroskopischer Untersuchung erscheint das Mineral wie ein filzförmiges Flechtwerk von dünnen farblosen und durchsichtigen Nadeln oder Fäden. Im polarisierten Lichte zeigen diese Nadeln eine weiße Farbe von höherer Ordnung und eine Auslöschungsschiefe mit Winkeln von  $+40^{\circ}$  bis  $+50^{\circ}$ . Das spezifische Gewicht vom Minerale (nach Goldschmidt mittels Thouletscher Lösung bestimmt) ist 2,63 bei  $t^{\circ}$  ca.  $22^{\circ}$  C. Bei der Anwendung der Meigenschen Reaction wurde keine Färbung beobachtet. Beim Austrocknen über  $\text{CaCl}_2$  ( $t^{\circ}$  ca.  $22^{\circ}$  C.) verliert das Mineral schon alles Wasser, nämlich ca. 37,56 %, was ungefähr der Formel  $\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Die Analysen des getrockneten Materials ergaben:

	I.	II.
$\text{CaO}$	55,70	56,00
$\text{CO}_2$	42,83	43,04
Unlös. Rückstand	0,73	0,46
	<hr/> 99,26	<hr/> 99,47

Nach Abzug des Rückstandes und Umrechnung auf 100 erhält man:

I.	$\text{CaO}$	56,53	$\text{CO}_2$	43,47	} Summe 100.
II.	$\text{CaO}$	56,56	$\text{CO}_2$	43,44	
Theor.	$\text{CaO}$	56,00	$\text{CO}_2$	44,00	

Wie diese Analysen zeigen, stellt der trockene Stoff des Minerals ein reines  $\text{CaCO}_3$  dar. Wir haben also in diesem Minerale wahrscheinlich ein neues natürliches monoklines oder triklinen Hydrat von kohlensaurem Calcium nach dem Typus  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Die Anzahl von Wassermolekülen ist noch nicht sicher festgestellt, aber sie ist nicht weniger als 3.

Ref.: P. Sustschinsky.

**27. E. v. Fedorow** (in St. Petersburg): Die Krystallisation einer geschmolzenen, beim Schmelzen sich teilweise zerlegenden Substanz (Annuaire géol. et minéralog. de la Russie 1905, 7, 150—154 und deutsch 154—158).

Verf. beschreibt verschiedene interessante Erscheinungen, die er bei der Krystallisation aus der durch Erwärmung zwischen Object- und Deckglas der Krystallsplitter von  $\alpha$ -Phenylpyridilcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$  erhaltenen Schmelze beobachtet hat. Die Krystalle wurden ihm von Herrn A. E. Tschitschibabin, augenscheinlich in zwei polymorphen Varietäten, übergeben. Für die Versuche wurde die erste stabile Varietät (prächtige rhombische, leicht braun gefärbte, doch im allgemeinen farblose und tadellos durchsichtige Krystalle mit einem Schmelzpunkte von  $82^{\circ}$ ) angewandt. Diese Substanz krystallisiert zwischen Object- und Deckglas äußerst schwer. Dagegen beginnt die Krystallisation sofort bei der Berührung der Flüssigkeit sogar mit Spuren der krystallinischen Substanz; es bildet sich dabei an der Grenze eine mikrokrystallinische Masse, um die strahlenförmig-stengelige Aggregate herumwachsen. Nach Verlauf einiger Zeit erscheinen in der Masse der zurückbleibenden Flüssigkeit runde Flüssigkeits-



blasen mit einer geringeren Lichtbrechung, als die übrige Flüssigkeit. Bei der Annäherung der langsam wachsenden krystallinischen Masse an diese Blasen ziehen sich aus derselben Auswüchse mit feinen Enden heraus, wobei sie die Blasen von sich abstoßen, und infolgedessen beschreiben diese letzteren eine Flugbahn, die im Präparate in Form eines dunkelbraunen, gewöhnlich gekrümmten, aus gebrochenen Teilen bestehenden Streifens erscheint. Zugleich erscheint eine Ungleichartigkeit und eine bräunliche Färbung (Pseudochroismus). Zum Schlusse wird das ganze Präparat rissig und trübe (im reflectierten Lichte rein weiß), mit einer großen Zahl einzelner dunkelbrauner Schnüre und dunkelbrauner Flecken. Nähere Beobachtungen haben gezeigt, daß der Inhalt der braunen Schnüre mit dem Inhalte der oben erwähnten Flüssigkeitsblasen identisch ist und daß die braune Färbung eine Erscheinung des Pseudochroismus, bedingt durch das Durchdringen dieser Flüssigkeit längs den sehr feinen Rissen, darstellt.

Verf. meint, daß die Bewegung der Blasen, wie auch die Bildung der zu ihnen gerichteten Ausläufer bedingt ist durch eine Capillaritätskraft, welche bei der Berührung des Krystalles mit der eine viel geringere Cohäsionskraft (als die geschmolzene Substanz) aufweisenden Flüssigkeit entsteht.

Interessant waren die Erscheinungen der Krystallisierung eines kleinen Teiles der zurückbleibenden Flüssigkeit, die sehr an die vom Verf. früher beschriebene (Bull. d. l'Acad. d. Sc. de St. Pétersb. 1904, 81, 79; Ref. diese Zeitschr. 48, 86) Krystallogeneses der Salze  $i$ - $\alpha$ -Benzilpiperidin und der Sulfosäure des Bromkamphers erinnern.

Es ist also klar, daß wir es auch hier nicht mit einer reinen geschmolzenen Substanz, sondern mit einer Lösung zu tun haben, in welcher zuletzt wenig Übersättigung mit der Substanz nachbleibt, welche die wachsenden Krystalle bildet. Da aber zur Schmelzung Stückchen vollständig homogener Krystalle gebraucht wurden, so erfordert das Auftreten einer Substanz von anderer Zusammensetzung unumgänglich teilweise Zersetzung der Substanz während ihrer Schmelzung. Infolge dessen bildet sich nicht eine reine geschmolzene Substanz, sondern eine Auflösung mit einer stets sich vermindernenden Übersättigung der Hauptmasse.

So wie sich in dieser Lösung der Hauptsubstanzinhalt dermaßen vermindert, daß er in sich alle Producte der Zerlegung nicht mehr auflösen kann, so bilden diese letzteren eine selbständige Lösung aus diesen Substanzen als Lösungsmittel und teilen sich in der Gestalt der Tropfen mit kleinerem Brechungsindex ab.

Zum Schlusse gibt Verf. einige Constanten an, die er an den krystallinischen Ausscheidungen bestimmt hat; an den porphyrartigen Ausscheidungen den Winkel der optischen Axen  $= +65^{\circ}$  (für violett weniger, für rot mehr; starke Dispersion), in den einer seitlichen Spannung unterlegenen Individuen  $+50^{\circ}$ , in einer federartigen Wachstumsform  $+44^{\circ}$ .

Ref.: P. Sustschinsky.

**28. E. v. Fedorow** (in St. Petersburg): **Die Wichtigkeit der Anwendung des stereographischen Lineals** (Annuaire géolog. et minéral. de la Russie, 1905, 8, 26—30. Mit 4 Fig. im Text).

Der Aufsatz ist den Methoden einer graphischen Lösung der krystallographischen Fragen gewidmet. Zuerst schlägt Verf. vor, alle Daten nicht in

gnomostereographischer, sondern in gnomonischer Projection zu zeichnen. Dies vergrößert an und für sich mehr als zweimal die Genauigkeit der Ablesung der Polarabstände, weil die Linearprojection einer gegebenen Richtung der stereographischen Projection der Richtung entspricht, deren Polarabstand zweimal größer ist als der gegebene.

Die Messungen der Polarabstände werden bequem und mit Genauigkeit mittels des vom Verf. beschriebenen (diese Zeitschr. 1903, 87, 141) stereographischen Lineals ausgeführt.

Um den Grad der Genauigkeit solcher Messungen anschaulich zu machen, construiert Verf. ein Quadrat mit 20 cm in der Seite (dieser Durchmesser entspricht der Lage einer Ablesung von  $90^\circ$  des stereographischen Lineals); dieses Quadrat ist in vier kleinere geteilt; dann entsprechen die Ecken des Quadrats den Symbolen (001), (021), (221), (201) eines kubischen Krystalles.

Durch Messung des Abstandes zwischen (001) und den allen anderen Flächen entsprechenden Punkten, Dividieren der erhaltenen Abstände durch 2 und durch Vergleich der erhaltenen Werte mit den berechneten Polarabständen derselben Flächen zeigt Verf., daß der Fehler zwischen  $1'$  bis  $2'$  schwankt und nur für die nächsten Flächen  $4'$  erreicht.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Polarabstandes mittels des stereographischen Lineals entspricht also für die Mehrzahl der Flächen der Empfindlichkeit der Bestimmung der Lage von Krystallflächen in den meisten Fällen der goniometrischen Untersuchungen.

Die Lage einer Fläche wird in gewöhnlichen Polarcoordinaten nicht nur durch den Polarabstand der Fläche, sondern auch durch die Länge bestimmt. Der Winkelwert, der dieser Coordinate entspricht, wird gemessen und durch einen Transporteur aufgetragen. Diese Methode gibt bei den gewöhnlichen Instrumenten ziemlich grobe Resultate (in den vom Verf. angegebenen Beispielen erreicht der Fehler  $40'$ ). Um diese Ungenauigkeit zu vermeiden, schlägt Verf. ein bipolares Coordinatensystem vor. In diesen Coordinaten wird jede Richtung durch zwei Winkel  $\xi_1$  und  $\xi_2$  bestimmt; diese Winkel werden von Meridianen einer gewissen Richtung  $d$ , entsprechend den zwei, als Axen genommenen Richtungen  $a$  und  $b$ , gebildet.

In der Linealprojection werden den zwei Meridianen  $da$  und  $db$  zwei Gerade entsprechen, die durch den Punkt  $d$  (Linealprojection der Richtung  $Od$ ) gehen und parallel den Durchmessern der Grundkreise, auf welche sich die entsprechenden stereographischen Projectionen der Meridiane stützen, sind.

Wenn  $a$  und  $b$  gnomonische Projectionen irgend eines Krystalles darstellen, so erhalten wir die Geraden, mittels deren Durchschnittspunkt die gnomonische Projection einer Fläche mit bipolaren Coordinaten  $\xi_1$  und  $\xi_2$  bestimmt wird, indem wir parallel den Radien  $Oa$  und  $Ob$  Linien ziehen in der Entfernung gleich dem zweifachen, mit dem stereographischen Lineal abgemessenen Werte  $\xi_1$  und  $\xi_2$ . In diesem Falle hängt die Genauigkeit des Auftragens beider Coordinaten von der Genauigkeit des Auftragens der primären Flächen  $a$  und  $b$  und von der Genauigkeit bei der Construction der parallelen Linien ab. Um ein Beispiel vorzuführen, verbindet Verf. auf der Fig. 4 die Projectionen der Flächen (201) und (121) mit geraden Linien, ebenso die Flächen (201) und (011). Bei der Messung mit dem stereographischen Lineal der Winkel in der Richtung senkrecht zu den gezogenen Geraden erhalten wir die Winkel  $60^\circ 49'$  und  $41^\circ 54'$  anstatt der berechneten  $60^\circ 47'$  und  $41^\circ 49'$ ; der Fehler, gleich der Hälfte der Ablesungsdifferenz, erreicht also im ersten Falle nur  $1'$  und im zweiten  $4'$ .

Die Anwendung der gnomonischen Projection wird durch die Schlüsse des Verfs., die die Messung eines Winkels zwischen zwei beliebigen Punkten in der beliebigen Zone  $ab$  mittels eines und desselben stereographischen Lineals gestatten, sehr erweitert. Zur Bestimmung dieses Winkels muß man nämlich auf dem Durchmesser  $Oa$  senkrecht zur Zone den Punkt  $C_3$  auftragen, in dem Winkelabstande vom Centrum gleich  $90^\circ - \alpha^\circ$  ( $\alpha^\circ =$  der Hälfte des Polarabstandes der gnomonischen Projection der Zone nach dem stereographischen Lineal) und diesen Punkt mit den Punkten  $b$  und  $a$  verbinden. Dann gibt das Durchschneiden dieser Geraden zwei Punkte (im gegebenen Falle  $O$  und  $b'$ ) auf dem Durchmesser  $OA'$  (parallel der Projection der Zone), deren Abstand nach dem stereographischen Lineal den zweifachen gesuchten Winkel gibt.

Verf. nennt den Punkt  $C_3$  den »inversen Pol« des Bogens  $Aa'A'$  (im Vergleiche mit dem Pole dieses Bogens  $C_1$  und dessen Centrum  $C_2$ ).

Leider machen die Dimensionen der Zeichnung und des stereographischen Lineals die vom Verf. beschriebenen Methoden nur für Zonen mit dem Polarabstande der ihnen entsprechenden Bogen von  $35^\circ$  bis  $65^\circ$  und von  $0^\circ$  bis  $40^\circ$  anwendbar (für letztere liegt der inverse Pol so weit, daß die Gerade  $C_3b$  durch die parallele dem Durchmesser  $Oa$  Gerade ersetzt werden kann).

Ref.: W. Nikitin.

**29. E. v. Fedorow** (in St. Petersburg): **Versuch der künstlichen Epidotisierung des Granats** (Annuaire géol. et minéral. de la Russie 1905, 8, 33—35. Mit 4 Fig. im Text).

Verf. hat einen Versuch der künstlichen Epidotisierung des Grossulars (von Wilui) und Aploms (von Bogoslawsk) ohne Anwendung höherer Temperatur und höheren Druckes gemacht. Jeder dieser Granate wurde in einem Platintiegel geschmolzen, fein zerrieben und das Pulver in einer Lösung von essigsaurem Aluminium- oder Eisenoxyd durch einen Strom von kohlen-saurem Gas in eine fortwährende Umrührung gesetzt. Der Grossular hat sich dabei in seine Bestandteile zerlegt und gab keine Epidotisierung. Der Aplom, bei der Anwendung der Lösung von essigsaurem Aluminium, gab aber auf dem Boden des Probierrohres schon nach einigen Tagen der Hindurchführung des Kohlensäurestromes einen lichtgelben Niederschlag, der sich hauptsächlich über dem unzersetzten dunkelbraunen Granatpulver absetzte. Unter dem Mikroskope bemerkt man in diesem Niederschlage, außer den Granatkörnern, winzige sternartige Pünktchen, die stark auf das polarisierte Licht wirken, und aus feinen Granatstaubpartikelchen entstanden sind; diese Pünktchen wurden auch inmitten der größeren Granatkörner beobachtet.

Zur Controlle wurde dieser Niederschlag auf dem Objectglase mit starker  $HCl$  bei geringer und kurzer Erwärmung behandelt. Nach Verlauf einiger Stunden haben sich die Granatkörner vollständig zersetzt und in eine trübe gallertartige Masse umgewandelt, die lichtgelben Partikelchen blieben aber von  $HCl$  unangegriffen und zeigten bei der Bewegung des Deckglases auf dem Objectglase eine beträchtliche Härte (man konnte das Ritzen der Gläser deutlich wahrnehmen); ebenso wiesen sie eine hohe Lichtbrechung auf. Nach allen diesen Eigenschaften (lichtgelbe Farbe, Härte, hohe Licht- und Doppelbrechung) ist es, wenn nicht bewiesen, so doch höchst wahrscheinlich, daß diese neugebildeten Partikelchen dem Epidot zuzuschreiben sind.

Es wurden auch Epidotpartikelchen aus zerriebenem Aplom (von Bogoslawsk) in derselben Weise, aber ohne vorherige Schmelzung, erhalten.

In beiden Fällen zeigte eine chemische Probe, daß ein großer Teil des Calciums bei dieser Operation in die Lösung übergeht.

Am Schlusse gibt Verf. einige theoretische Betrachtungen über die chemische Natur dieser Umwandlung von Granat und Epidot an und meint, daß bei einer solchen Umwandlung drei Granatmoleküle durch ein dreifaches cyklisches System ausgedrückt werden können, wobei drei cyklische Gruppen bei der Substitution von *Ca* durch *Al—OH* oder *Fe—OH* durch die Atome desjenigen Elementes, das die Epidotisierung hervorruft, also *Fe* oder *Al*, mit einander verbunden sind.

Die Versuche des Verfs. sprechen dafür, daß, wenn eine solche Structur angenommen wird, die Atome von *Al* und *Fe* in dieser Beziehung verschieden sind; stark verbindend sind die *Al*-Atome (sie rufen wie im beschriebenen Falle eine Epidotisierung hervor), dagegen die *Fe*-Atome verbinden die cyklischen Gruppen schwach (es findet keine Epidotisierung statt, sondern eine Zerlegung der Cyklen in einzelne Moleküle).

Ref.: P. Sustschinsky.

**80. E. v. Fedorow** (in St. Petersburg): **Die krystallinischen Umwandlungen und das Wachsen in einem festen Mittel** (Annuaire géol. et minéral. de la Russie 1905, 7, 140—142 und deutsch 142—144).

Verf. hat ein einfaches und sehr schnelles Durchwachsen der sich neubildenden nadelförmigen Bittersalzkrystalle  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  durch eine früher gebildete, bisher unbekannte, sich beständig bei der Krystallisation zuerst aus der wässrigen Lösung ausscheidende Modification  $MgSO_4 \cdot 12H_2O$  beobachtet. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Ein Tropfen der überwärmten Lösung wurde unter die erwärmte keilförmige Glasplatte eingeführt. Bei der Abkühlung schieden sich monokline Krystalle der labilen Varietät aus, die eine mindestens viermal größere Doppelbrechung als die des gewöhnlichen rhombischen Bittersalzes besitzen und außerdem keine Nadelform aufweisen. Um diese Krystalle zu cultivieren, wurde unter den Keil noch ein wenig von der gesättigten Lösung hinzugeführt und das Präparat während zweier Stunden einer wiederholten Erhitzung und Erkaltung unterworfen; die Krystalle vergrößerten sich tatsächlich und bildeten gute Flächen; aber in einem gewissen Momente erschienen kleine Nadelchen des rhombischen Bittersalzes und, sich rasch wie Parasiten nach allen Richtungen verbreitend, verzehrten sie die früher gebildeten prächtigen Krystalle, so daß zuletzt an deren Stelle nur strahlenförmige Büschelchen des Bittersalzes blieben.

Eine nähere Untersuchung warf Licht auf diese Erscheinung. Es wurde nämlich constatiert, daß bei der Berührung der stabilen Varietät mit der labilen sich ein wenig Flüssigkeit absondert. Diese Neubildung der Spuren der Flüssigkeit bei der Verwandlung der labilen Varietät in eine stabile bezeugt ohne Zweifel einerseits, daß die labile, sich leichter auflösende Varietät in sich eine größere Menge Krystallisationswasser einschließt, andererseits, daß die Tatsache der unmittelbaren Beobachtung — das freie Wachsen des festen Körpers in einem festen Mittel — keine Tatsache, sondern eine Fiction ist. Es ist klar, daß die ununterbrochene Berührung der stabilen Varietät mit der labilen gerade in dem Berührungspunkte sofort für sich ein flüssiges Mittel schafft, und folglich wächst diese stabile Varietät in der Tat nicht in einem festen, sondern gerade in diesem flüssigen Mittel.

Es stehen also diese Beobachtungen in keinem Widerspruche mit den aus den früheren Forschungen des Verfs. im Gebiete der Krystallogenesi und der

krystallinen Verwandlungen (vgl. Bull. d. l'Acad. Imp. d. sc. de St. Pétersb. 1903, 18, 15 ff.) gezogenen Folgerungen.

Verf. schließt seine Abhandlung mit folgendem Satze: »Die Umwandlung findet immer nur durch Wachsen der stabilen und Auflösung oder Verdampfung der labilen Varietät statt, und kann folglich nur in einem flüssigen oder gasförmigen Mittel vor sich gehen.«

Ref.: P. Susterschinsky.

**81. W. P. Smirnow** (in Nowo-Alexandria): **Über den Grammatit von Slatoust (südl. Ural)** (Travaux de la Soc. Imp. des Naturalistes de St. Pétersbourg, Section de géologie et de minéralogie 1905, 88, livr. 5, 45—51).

Verf. hat den von Prof. P. A. Zemjatschensky gefundenen Grammatit aus den Dolomitbrüchen am Ufer des Teiches bei Zawod Slatoust analysiert. Die Grammatitkrystalle sind so innig mit Dolomit und Calcit verwachsen, daß sie sich von denselben nur auf chemischem Wege abtrennen ließen; nach Bearbeitung des Gesteines mit schwacher  $HCl$  sind kleine (2—3 mm) durchsichtige und glänzende Kryställchen geblieben, die analysiert wurden. Die Resultate der Analyse gestatten die folgende Formel aufzustellen:



	Gefunden:	Berechnet:
$SiO_2$	57,83	58,66
$CaO$	13,92	14,80
$MgO$	23,59	24,94
$Fe_2O_3$	3,03	—
$H_2O$	1,55	1,59

Diese Zahlen stehen den Resultaten der von Flink angegebenen (diese Zeitschr. 1889, 15, 91) Analyse eines schwedischen Grammatit nahe.

Die mikroskopische Untersuchung des Grammatits von Slatoust und des ihn enthaltenden Gesteines, von Herrn P. P. Susterschinsky ausgeführt, ergab auf den Längsschnitten der nadelförmigen Grammatitkrystalle ziemlich schwache Licht- und Doppelbrechung, keinen Pleochroismus, Hauptzone (+), Auslöschung mit kleiner Schiefe. Das Mineral optisch negativ (—). An dem aus dolomitischem Gesteine angefertigten Präparate zwischen den Dolomit- und Calcitkörnern stellenweise typische Querschnitte der Grammatitkrystalle mit einem »Gitter« von  $124^\circ$ ; auf einigen länglichen Schnitten wurde der Auslöschungswinkel von  $16^\circ$  bestimmt.

Ref.: P. Susterschinsky.

**82. P. P. Susterschinsky** (in St. Petersburg): **Notiz über die Insel Pargas (in Finnland)** (Ebenda 103—118. Mit einer Tafel).

Verf. beschreibt einige petrographische Verhältnisse, die er in den Kalkbrüchen Storgård, Lindberg und Simonby der bekannten mineralreichen Insel Pargas (nämlich zwischen schwarzem Hornblendegestein, grauem gangförmigen granitartigen Gestein und einer Contactbildung in Form eines grünen Saumes usw.) beobachten konnte. Diese Verhältnisse sind durch vier Photographien auf einer Tafel erläutert. Soviel Verf. an einigen Stellen beobachten konnte, scheinen die schwarzen Hornblenden sich am Contact von Hornblendegestein mit Kalkstein, die blauen Pargasite aber mehr am Contact vom granitartigen Quarzfeldspatgestein auszuscheiden.

Ref.: P. Susterschinsky.

**83. P. P. Sustschinsky** (in St. Petersburg): **Krystallform eines krystallinischen Productes des ätherischen Öles der sibirischen Weißtanne** (Journ. soc. physico-chimique russe 1904, 86, 1100).

Essigsäureester des Borneols.

Dargestellt von P. Golubeff (in St. Petersburg) durch fractionierte Destillation des Öles der Weißtanne. Schmelzpunkt 29°.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 1,44 : 1 : 0,67.$$

Beobachtete Formen: {110}, {100} und {101}. Krystalle farblos, durchsichtig, zerfielen beim Anwenden eines kleinen Druckes mit der Pincette. Nach der *c*-Axe verlängert. Die Flächen ziemlich glänzend, aber die Kanten meist abgerundet. Aus sechs Krystallen war für die Messungen nur einer (ca. 1 cm lang) geeignet.

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110) =	*55° 13'	—
(100) : (101)	*65 7½	—
(110) : (101)	75 56	76° 7'

Spaltbarkeit deutlich nach (001).

Auf den Spaltungsblättchen Axenaustritt. Axenebene parallel (100), die erste Bisectrix ist die *c*-Axe.

Doppelbrechung ziemlich stark, negativ. Ref.: P. Sustschinsky.

**84. A. W. Saposchnikoff** (in St. Petersburg): **Krystallisation von Zinn und Zink durch Elektrolyse ihrer Salze** (Ebenda 1905, 37, 153—156. Mit 3 Tafeln).

Verf. hat Versuche gemacht, *Sn* und *Zn* aus den entsprechenden Chloriden und Sulfaten durch Elektrolyse zu krystallisieren. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: In eine horizontale photographische Cuvette auf zwei Glasstäbchen wird eine reine Glasplatte gelegt und mit einer Lösung von *SnCl₂* begossen; an beiden Enden der Platte werden Elektroden in Form eines Kupferdrahtes (Kathode) und eines Stückchens Zinn angebracht. Beim Schließen des Stromes fängt auf der Platte an der Kathode die Krystallisation des Zinnes an in Form eines strahligen Netzes mit einer Menge Abzweigungen. Den Charakter der allmählichen Krystallisation des *Sn* und *Zn* kann man an den beigelegten drei Tafeln mit Figuren sehen. Zinn wurde in quadratischen Platten erhalten (was mit den Beobachtungen von Stoll und Frankenheim übereinstimmt), Zink (aus *ZnCl₂* krystallisiert) bildet rosettenartige Aggregate, die an die Krystallisation des Cadmiums erinnern und aus Prismen, anscheinend rhombischen Systems, bestehen.

Versuche, andere Metalle in derselben Weise zu krystallisieren, gaben bis jetzt keine befriedigenden Resultate.

Ref.: P. Sustschinsky.

**85. P. Pilipenko** (in Moskau): **Krystallform des Methylsters der Bornylxanthogensäure**  $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$  (Ebenda 1032—1033).

Dargestellt von L. A. Tschugaieff (in Moskau) durch Einwirkung von Jodmethyl oder schwefelsaurem Methyl  $(CH_3)_2SO_4$  auf das Salz  $C_{10}H_{17}OCSSNa$ . Es können rechte und linke Modificationen dieses Äthers erhalten werden, die

sehr gut krystallisieren, gleiche physikalische und chemische Eigenschaften besitzen und nur durch das Zeichen der optischen Activität sich unterscheiden.

Schmelzpunkt  $56^{\circ}$ — $57^{\circ}$ . Rhombisch.

$$a : b : c = 2,0981 : 1 : 1,4429.$$

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{210\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$(100) : (110) =$	$*64^{\circ}31'$	—
$(100) : (101)$	$*55^{\circ}29'$	—
$(100) : (210)$	$46^{\circ}23'$	$46^{\circ}22'$
$(210) : (110)$	$18^{\circ}8'$	$18^{\circ}9'$
$(110) : (101)$	$75^{\circ}55'$	$75^{\circ}53'$
$(210) : (101)$	$67^{\circ}0'$	$66^{\circ}59'$

Axenwinkel:	<i>Na</i>	$2E = 56^{\circ}28'$
	<i>Li</i>	$2E = 48^{\circ}53'$
	<i>Tl</i>	$2E = 63^{\circ}27'$

Für Landolts Lichtfilter:  $2E = 75^{\circ}46'$ .

Brechungsindices:	<i>Na</i>	$n_D = 1,646$
	<i>Li</i>	$n_D = 1,638.$

Die Substanz weist eine starke Dispersion auf. Hemiedrische Flächen und Ätzfiguren konnten nicht beobachtet werden.

Der linke Methylester der Bornylxanthogensäure wurde aus dem linken Borneol, von Schimmel bezogen, erhalten. Seine spezifische Drehung in Benzol und Essigester beträgt:

in Benzol	$[\alpha]_D = -33,38^{\circ}$	$[M]_D = -81,44^{\circ}$	$(c = 13,004)$
in essigsaurem Äther	$[\alpha]_D = -41,55^{\circ}$	$[M]_D = -101,4^{\circ}$	$(c = 12,952).$

Das Methylester der rechten Bornylxanthogensäure kann in analoger Weise aus dem rechten Borneol erhalten werden, aber das letzte ist nicht im Handel vorhanden.

Ref.: P. Sustschinsky.

**86. W. W. Arschinoff (in Moskau): Krystallform des Äthylesters der Bornylxanthogensäure  $C_{10}H_{17}OCSSC_2H_5$  (Journ. soc. physico-chimique russe 1905, 37, 1044—1045).**

Dargestellt von L. A. Tschugaieff aus bornylxanthogensaurem Natrium und Jodäthyl in analoger Weise, wie der entsprechende Methylester (s. oben). Aus der Mischung des rechten Borneols mit Isoborneol erhält man den Xanthogenester in reinem Zustande.

Die beiden optisch activen Modificationen des Äthylesters stellen Krystalle dar, die der Löslichkeit und Krystallform nach dem Methylester im höchsten Grade nahe stehen (vgl. Pilipenko oben). Schmelzpunkt  $52^{\circ}$ — $53^{\circ}$ .

Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a : b : c = 2,0809 : 1 : 1,4623.$$

Beobachtete Formen:  $\{110\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{112\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(100)$	$= 64^{\circ} 20'$	—
$(101):(100)$	$55^{\circ} 38'$	—
$(210):(100)$	$46^{\circ} 11'$	$46^{\circ} 8'$
$(102):(100)$	$71^{\circ} 8'$	$70^{\circ} 38'$
$(110):(101)$	$75^{\circ} 47'$	$75^{\circ} 50'$
$(210):(101)$	$66^{\circ} 55'$	$66^{\circ} 58'$
$(110):(102)$	$82^{\circ} 4'$	$81^{\circ} 44'$
$(1\bar{1}2):(1\bar{1}0)$	$51^{\circ} 28'$	$50^{\circ} 57'$
$(1\bar{1}2):(1\bar{1}0)$	$67^{\circ} 12'$	$66^{\circ} 44'$

An den beiden Modificationen kann man verschieden orientierte hemiëdrische Flächen constatieren.

$$\begin{array}{ll} \text{Axenwinkel:} & Na \quad 2E = 51^{\circ} 18' \\ & Li \quad 2E = 41^{\circ} 23' \end{array}$$

$$\text{Landolts Lichtfilter: blau} \quad 2E = 76^{\circ} 6'.$$

Lichtbrechung im *Na*-Licht:

$$\begin{array}{l} n_{\alpha} = 1,556 \\ n_{\gamma} = 1,648 \end{array}$$

Es können also Methyl- und Äthylester nur auf optischem Wege unterschieden werden.

Ref.: P. Sustschinsky.

**37. F. Becke (in Wien): Messung des Winkels der optischen Axen aus der Hyperbelkrümmung** (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt. 1905, 24, 35—44).

In Schnitten senkrecht oder annähernd senkrecht zu einer optischen Axe eines zweiaxigen Krystalles hängt die Convexität der Hyperbel von der Größe des Axenwinkels ab. Man kann daher diesen aus der Krümmung der Hyperbel finden. Der Verf. verfährt dabei so, daß er mit Hilfe der Camera lucida und des drehbaren Zeichentisches die gerade Barre in Normalstellung und die Hyperbel in Diagonalstellung überträgt. Er zeichnet dann den Axenort  $A_1$  und den der Axenebene entsprechenden größten Kreis  $BA_1C$  (seiner Fig. 1) in eine stereographische Projection ein. Da nun die Hyperbel der geometrische Ort aller Punkte ist, deren Schwingungsrichtungen mit  $BC$   $45^{\circ}$  bilden, so kann man ohne Schwierigkeit einen passend gelegenen Punkt dieser Hyperbel in die stereographische Projection eintragen ( $H$ ).

»Für diesen Punkt  $H$  muß die Fresnelsche Regel gelten, d. h. die Schwingungsrichtung muß den Winkel halbieren, den die von  $H$  nach beiden Axen  $A_1$  und  $A_2$  gezogenen Großkreise einschließen. Da man den Großkreis  $HA_1$  ziehen kann und die Schwingungsrichtung bekannt ist (unter  $45^{\circ}$  gegen den Durchmesser  $BC$ ), läßt sich auch der Großkreis  $HA_2$  construieren. Wo er den Großkreis  $BC$  schneidet, liegt der gesuchte Axenort  $A_2$ .« Es sind dann also  $A_1$  und  $A_2$  in der Zeichnung gegeben und damit  $2V$  bestimmt.

Nach ausführlicher Darstellung des Messungsverfahrens wird dies an Beispielen praktisch durchgeführt.

Beim Oligoklas von Twedestrand ergaben sich für  $2V$  die Werte  $83\frac{1}{2}^{\circ}$ ,  $82^{\circ}$ ,  $79^{\circ}$ , im Mittel  $81^{\circ} 5'$ . Der wahre Wert ist  $82^{\circ} 23'$ .

Beim Albit von Amelia wurden die Messungen an drei Platten durchgeführt.



- Es ergab sich bei Platte 1)  $2V = 75^\circ, 76\frac{1}{2}^\circ, 80\frac{1}{2}^\circ$ , Mittel  $77^\circ$ ,  
 - 2)  $2V = 82^\circ, 79\frac{1}{2}^\circ, 72^\circ$ , Mittel  $78^\circ$ ,  
 - 3)  $2V = 83^\circ, 76^\circ, 74\frac{1}{2}^\circ$ , Mittel  $78^\circ$ .

Wahrer Wert:  $77^\circ 39'$ .

M. Stark bestimmte mit derselben Methode  $2V$  um  $\gamma$  am Olivin des Basaltes von Ustica zu  $95^\circ, 96\frac{1}{2}^\circ, 94\frac{1}{2}^\circ$ , Mittel  $95\frac{1}{2}^\circ$ , sowie  $2V$  um  $\alpha$  zu  $86\frac{1}{2}^\circ, 90^\circ, 89^\circ$ , Mittel  $88\frac{1}{2}^\circ$ .

Die Methode ist also brauchbar, aber, wie der Verf. selbst hervorhebt, nur dann zur Anwendung bestimmt, »wenn bessere und genauere Methoden versagen«.

Ref.: W. Salomon.

**38. O. Fischer (in Zürich): Über einige Intrusivgesteine der Schieferzone am Nordrande des centralen Granites aus der Umgebung der Sustenhörner (mittleres Aarmassiv) (Tscherma's min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 45—112).**

In einem Granitporphyr vom »massigen porphyrischen Typus«, östlich der Flächensteinenhütte (Voralp, Finsteraarhornmassiv) findet sich mikroskopisch als seltener Übergemengteil Orthit. Ein Schnitt annähernd parallel  $\{010\}$  zeigt folgende Formen:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$  und ein Orthodoma. Auslöschungsschiefe:  $a:a = 26^\circ$ ; Pleochroismus:  $a$  hell rötlichgelb,  $c$  dunkelbraun; Absorption:  $c > a$ .

Ref.: W. Salomon.

**39. R. Koechlin (in Wien): Über Teallit (Ebenda 114).**

Der Verf. berichtet, daß Teallit auf Stücken entdeckt wurde, die Herr Ingenieur German der mineralogischen Sammlung des Hofmuseums schenkte. Fundort: Santa Rosa, Antequera, Bolivia.

Ref.: W. Salomon.

**40. Derselbe: Über den Cölestin von Häring in Tirol (Ebenda 114—117).**

Das Mineral findet sich in Drusen eines Mergels, der zwischen den Portlandschichten und dem »Stinkstein« liegt. In den Drusen ist zu unterst Calcit, darüber feindrüsiger Quarz. Erst darauf sitzt als jüngste Bildung der Cölestin. Er kommt in zwei Typen vor: säulenförmig und pyramidal. In beiden Fällen liegt die gleiche Combination vor:  $c\{001\}$ ,  $\omega\{750\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $x\{111\}$ . Dabei ist die Aufstellung so gewählt, daß die Richtung der Hauptsplittbarkeit  $\parallel c$ , die der zweiten  $\parallel m$  geht.

1. säulenförmiger Typus: Graublau bis farblos, nach der  $a$ -Axe gestreckt. Meist sind nur die Flächen von  $o$  und die parallel der  $c$ -Axe gestreifte Querfläche erkennbar, bisweilen auch die Formen  $c$ ,  $x$ ,  $m$ ,  $\omega$ . Nicht sicher bestimmbar ist die Entwicklungsreihe der gestreiften Prismenzone zwischen  $m$  und  $\omega$ , ebenso zwischen  $\omega$  und  $a$ ;  $a$  ist wohl nur eine Scheinfläche.

2. Typus: Lebhafter gefärbt,  $\omega$  tritt stark hervor. Habituswechsel bis zum tafeligen Aussehen je nach der Entwicklung von  $c$ . Die Prismenzone ist hier viel klarer, nur  $m$  und  $\omega$  geben Reflexe.

Beide Typen zeigen subparallelen Aufbau und Neigung zur Bildung stengelliger Gruppen mit radial gestellten  $a$ -Axen. Ebenso findet sich bei der tafeligen Ausbildung des zweiten Typus eine seitliche Aneinanderreihung mit parallelen

c-Flächen. Beide Typen wurden nie zusammen auf einem Stücke getroffen. Das spec. Gewicht ist ungewöhnlich hoch, 4,04; ein Ba-Gehalt war aber spectroscopisch nicht nachweisbar.

Ref.: W. Salomon.

**41. R. Koechlin** (in Wien): **Analyse des Dognácskaïtes** (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 117—118).

Der Verf. teilt auf Veranlassung von Herrn Anton Otto eine im Pohlischen Laboratorium in Wien von einem nicht genannten Analytiker gemachte Analyse des Minerals mit, die sich in Gegensatz zu der Originalanalyse von Maderspach stellt: *Bi* 42,2, *S* 18,9, *Cu* 36,1, *Fe*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> 1,4. Sie entspricht der Formel *Bi*<sub>2</sub>*S*<sub>3</sub> + 3*Cu*<sub>2</sub>*S*, also der Zusammensetzung des Wittichenits. Otto ist deshalb für eine Vereinigung der beiden Minerale. Dagegen spricht aber die sehr ausgesprochene Spaltbarkeit des Dognácskaïtes und das Ergebnis einer neuen, von Neugebauer gemachten Untersuchung, über die auf S. 104 dieses Bandes berichtet werden wird.

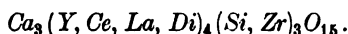
Ref.: W. Salomon.

**42. J. Morozewicz** (in Krakau): **Über Beckellith, ein Cero-Lanthano-Didymosilicat von Calcium** (Ebenda 120—127).

Das neue Mineral ist ein Gemengteil des früher vom Verf. beschriebenen Mariupolitgesteines. Fundort: Balka Wali-Tarama.

Krystallform: Regulär. {111}, {110}, {100}.

Spaltbarkeit deutlich nach {100}. Bruch muschelrig. Härte 5. Spec. Gewicht 4,15. In der Lötrohrflamme unschmelzbar. Wird von der Phosphorsalzperle leicht aufgelöst, wobei die Perle eine leicht gelblichgrüne Farbe annimmt, die sich in der reduzierenden Flamme nicht verändert (Unterschied gegen Pyrochlor). In Säuren vor und nach dem Glühen leicht löslich (auffälliger Unterschied gegen Pyrochlor). Chemische Formel:



Analyse des Verfs. (an 0,6890 g):

	I.		II.
<i>SiO</i> <sub>2</sub>	17,34	<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	0,30
<i>ZrO</i> <sub>2</sub> + <i>R</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	65,34	<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	Spur
<i>Mn</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	0,07	<i>ZrO</i> <sub>2</sub>	2,50
<i>CaO</i>	15,46	<i>Y</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub> + <i>Er</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	2,80
<i>MgO</i>	Spur	<i>Ce</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	28,10
<i>K</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	0,39	<i>La</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	13,60
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	0,78	<i>Di</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	18,00
Glühverlust	0,99		
Summe	100,13		

I. enthält in Procenten die gewöhnlichen Elemente und die Gesamtsumme *R*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> + *ZrO*<sub>2</sub>, welche alle seltenen Erden umfaßt. II. gibt einzelne Procentquantitäten der letzteren an. Der Gang der Analyse ist genau beschrieben.

Ref.: W. Salomon.

**43. F. Cornu (in Wien): Über den Zeophyllit von Radzein im böhmischen Mittelgebirge** (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 127—134).

Das Mineral tritt in Mandeln eines ganz frischen Leucit-Tephrites auf. Paragenesis und Alter: 1a) Calcit, b) Zeophyllit, 11a) Hyalith, b) Apophyllit, c) Zeophyllit, d) Hyalith. Spec. Gewicht des Zeophyllits: 2,748, gegen den von Pelikan beim Zeophyllit von Großpriesen gefundenen Wert 2,764, also etwas niedriger.  $\omega = 1,545$  (am Großpriesener Materiale nach dem Verf. 1,550). Optisch negativ. Im Konoskop deutlich zweiaxige Bilder mit  $\varrho < v$ .

Ref.: W. Salomon.

**44. F. E. Clotten (in Frankfurt a. M.): Die Zinn- und Wolframvorkommen von Nord-Queensland** (Ebenda 137—139).

Kurze Übersicht über Ausdehnung und Ausbeute der im Titel genannten Erzlager.

Ref.: W. Salomon.

**45. W. Luczizky (in Kiew): Über die Dispersion der optischen Axen bei den rhombischen Pyroxenen** (Ebenda 140—143).

Gewöhnlich wird angenommen, daß die Dispersion der optischen Axen bei den optisch positiven rhombischen Pyroxenen um die erste Mittellinie  $\varrho < v$ , bei den optisch negativen (Hypersthenen)  $\varrho > v$  sei. Doch waren zwei Ausnahmen von dieser Regel, der Hypersthen aus dem Meteorit von Breitenbach und der Enstatit von Almeklovda in Norwegen bekannt. Durch Beobachtung der Hyperbelränder in Schnitten senkrecht zu einer der optischen Axen (nach Beckes Methode) konnte der Verf. die im folgenden aufgeführten weiteren Ausnahmen nachweisen.

1) Hypersthen aus dem Hypersthen-Porphyr-Pechstein von Kornberg in der Oberpfalz.

$$\begin{array}{ccccc} \gamma & > & \beta & > & \alpha \\ \text{gelblichgrün} & & \text{gelb} & & \text{schwach rötlichgelb.} \end{array}$$

Lage der Richtungen  $\gamma, \beta, \alpha$  normal. Dispersion kräftig  $\varrho < v$  um die erste negative Mittellinie.  $2V = 66^\circ$ , also nach der Mrhaschen Tabelle ungefähr 40 %  $FeSiO_3$ .

2) Hypersthen aus dem Diogenit von Shalka. Farblos. Lage der Richtungen  $\gamma, \beta, \alpha$  normal.

Deutlich  $\varrho < v$  um die erste negative Mittellinie. Nach Analysen von Maskelyne nahezu 33,5 %  $FeSiO_3$ .

3) Hypersthen aus dem Diogenit von Ibbenbüren. Dispersion ebenso wie bei 2. Nach Rammelsberg 27 %  $FeSiO_3$ .

4) Enstatit aus dem Chladnit von Bishopville. Farblos. Dispersion ziemlich kräftig,  $\varrho < v$  um die zweite negative Mittellinie. Nach Analysen von Smith und Rammelsberg fast reiner Enstatit.

Die vorstehenden Resultate sind mit denen anderer Autoren über die Dispersion der optischen Axen bei den rhombischen Pyroxenen in einer 16 Vorkommnisse umfassenden Tabelle zusammengestellt. Aus dieser geht hervor, daß sich zwar der Axenwinkel mit dem Eisengehalte allmählich ändert, daß sich

aber der Charakter der Dispersion recht unregelmäßig verhält. Der Verf. erklärt diese Unregelmäßigkeit aus dem Vorhandensein von oft sehr erheblichen fremden Beimischungen ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ).

Ref.: W. Salomon.

**46. V. Goldschmidt (in Heidelberg): Quarzzwilling nach  $r = 10$**  (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 157—166, Taf. I u. II).

Der in Tafel I, Fig. 4 abgebildete Zwilling stammt aus dem Grieserntale, einem Seitentale des Maderaner Tales in der Schweiz. Auf einem 9 cm langen, 5 cm dicken formenarmen Krystalle II sitzt ein 10 mm breiter, 6 mm hoher, 2 mm dicker, also stark abgeplatteter formenreicher Krystall I.

Formen von II:  $rqb^1) = \pm 10 \cdot \infty 0 =$

$$= \{10\bar{1}1\} \{01\bar{1}1\} \{10\bar{1}0\} = \{100\} \{22\bar{1}\} \{2\bar{1}\bar{1}\}.$$

Formen von I:  $rqb s u x = \pm 10 \cdot \infty 0 \cdot 1 \cdot 13 \cdot 15 \cdot$

$$= \{10\bar{1}1\} \{01\bar{1}1\} \{10\bar{1}0\} \{11\bar{2}1\} \{13\bar{1}1\} \{15\bar{5}1\} \\ = \{100\} \{22\bar{1}\} \{2\bar{1}\bar{1}\} \{41\bar{2}\} \{21\bar{2}\} \{8.5.\bar{1}0\}.$$

Krystall I ist hochgradig verzerrt; nur eine seiner  $r$ -Flächen ist groß, nur eine  $b$ -Fläche mäßig groß, alle übrigen sind klein. Die größte Fläche  $r_2$  von Krystall I spiegelt mit einer Rhomboëderfläche  $r_2'$  von Krystall II gleichzeitig ein. Die dreieckigen Wachstumsfiguren sind auf beiden entgegengesetzt gerichtet. Messung und eingehende Discussion ergeben, daß die beiden Individuen einen Zwilling bilden, bei dem  $r_2$  bzw.  $r_2'$  zugleich Zwillingsebene und Verwachsungsebene sind. Das zweite Individuum ist gegen das erste um  $180^\circ$  um eine Axe  $\perp r_2 r_2'$  gedreht.

Zwillinge nach derselben Fläche sind früher bereits von G. Rose von Reichenstein in Schlesien beschrieben worden. Die Verwachsungsebene ist dort  $\perp r$ . Die Quarze sind bei diesem Vorkommen aber in regelmäßiger Verwachsung mit dem als Unterlage dienenden Calcit. Eck hat Roses Originalkrystalle wieder untersucht und darauf hingewiesen, daß die Zwillingstellung der Quarze vielleicht nur durch diese Verwachsung bedingt sein könne. Goldschmidt hält jetzt auf Grund des Vorkommens vom Grieserntale auch die Quarze von Reichenstein für echte Zwillinge, nimmt aber an, daß »der Calcit die Zwillingbildung des Quarz nach 10 zwar nicht bewirkt, aber begünstigt hat«.

Ref.: W. Salomon.

**47. Derselbe: Über die Zwillingsgesetze des Quarzes (Ebenda 167—182).**

Frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> hatten den Verf. zu der Definition geführt: »Zwilling ist ein symmetrisches Krystallpaar«. Im Hinblick auf enantiomorphe Krystallformen machte er aber noch folgenden Zusatz: »Bei nicht parallellfächigen Krystallarten ist als Zwilling schon die Verwachsung zweier gleichartiger Individuen symmetrisch in bezug auf die Hauptflächen anzusehen. Enantiomorphe Krystalle gelten in dieser Beziehung als gleichartig.« Indem er den Zusatz in die Definition aufnimmt, kommt er jetzt zu folgender Ausdrucksweise: »Zwilling ist ein in bezug auf die Hauptflächen symmetrisches Krystallpaar.«

1) Bezeichnungen nach Goldschmidt.

2) Diese Zeitschr. 1898, 30, 254.

Nach einigen weiteren Bemerkungen darüber, was man als Hauptflächen anzusehen hat, gibt er die folgende Einteilung der Zwillingsgesetze des Quarzes.

I. Gruppe. Zwillinge mit parallelen Haupttaxen (axiale Verwachsungen).

A. Ohne Drehung. Deckung  $r$  mit  $r$ ;  $q$  mit  $q$ .

a) Verwachsung von Rechts- und Linksquarz ( $R + L$ ).

B. Drehung  $180^\circ$  (oder  $60^\circ$ ). Deckung  $r$  mit  $q$ .

b) Rechtsquarz mit Rechtsquarz ( $R + R$ ).

c) Linksquarz mit Linksquarz ( $L + L$ ).

d) Rechtsquarz mit Linksquarz ( $R + L$ ).

II. Gruppe. Zwillinge mit geneigter Hauptaxe (eigentliche Zwillinge).

C. Zwillingsebene  $\xi = \frac{1}{2} = (11\bar{2}2) = (52\bar{1})$  (Japanisches Gesetz).

D. Zwillingsebene  $r = 40 = (10\bar{1}1) = (100)$  } (Reichenstein-Griesern-  
oder  $q = -40 = (04\bar{1}1) = (22\bar{1})$  } tal-Gesetz).

E. Zwillingsebene  $p = \frac{1}{2}0 = (10\bar{1}2) = (411)$  } (Sardisches Gesetz).  
oder  $\pi = -\frac{1}{2}0 = (01\bar{1}2) = (110)$  }

Die Verwachsungen der Gruppe I sind sehr häufig, die der Gruppe II selten.

Der Verf. hat in einer früheren Arbeit zusammen mit Nicol (Neues Jahrb. f. Min. usw. 1904, 2, 93; diese Zeitschr. 42, 667) eine Methode mitgeteilt, nach der sich die Rangordnung, nämlich die relative Wichtigkeit und damit auch die Häufigkeit des Auftretens verschiedener Zwillingsgesetze derselben Krystallsubstanz feststellen läßt.

Bei der Anwendung dieser Methode auf die Quarzzwillingsgesetze bedient er sich einiger Ausdrücke, deren Definitionen im folgenden wörtlich wiedergegeben seien:

»Bindeflächen (Verknüpfungsebenen) nennen wir die Hauptflächen, deren Normalen (Bindekräfte) durch Parallelrichten die Verknüpfung der Partikel zum Zwilling besorgen. Es gibt deren beim Zwilling nicht eine, sondern viele. Wir greifen zur Beziehung die wichtigste heraus.«

»Bindezonen (Verknüpfungszonen) nennen wir die Zonen, deren Normalen, die Zonenebene (Kraftebene) bildend, durch Parallelrichten die Verknüpfung zum Zwilling vollziehen. Es sind stets Hauptzonen der Krystallart.«

Genetisch bezeichnet der Verf. die Zwillinge nach »den Bindern (Bindeflächen und Bindezonen)«.

Bei der Untersuchung der Japanischen Zwillinge wird der Ausdruck »Einschnappen« verwendet und zwar in folgendem Zusammenhange.

»Den genetischen Vorgang zur Verknüpfung der Partikel I und II können wir uns vorstellen als: Anheften durch Einrichten der Normalen von  $b_2$  und Fixieren in Zwillingstellung durch Einschnappen der Zone  $b_2q_1r_6$  von I mit Zone  $b_2q_3r_4$  von II.«

Durch die genaue Untersuchung der Zwillingsgesetze des Quarzes kommt der Verf. zu folgender Rangordnung (Buchstaben wie in der vorstehenden Tabelle) A, B, C, D, E. Die Häufigkeit des Auftretens stimmt mit dieser Ordnung überein. Die übrigen beschriebenen Zwillingsverwachsungen des Quarzes (Jenzsch, Brown, E. Kaiser) möchte Verf. nicht für echte Zwillingbildungen halten.

Ref.: W. Salomon.

48. V. Goldschmidt (in Heidelberg): Berechnung der Positionswinkel  $\varphi\varphi$  für veränderte Aufstellung (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 183—186).

Für den Fall der Vertauschung rechtwinkliger Axen geben die Winkeltabellen des Verf. unmittelbar die gewünschten Werte. In der vorliegenden Arbeit werden andere Änderungen der Aufstellung berücksichtigt. Die Aufgabe lautet dabei: »Gegeben: eine Fläche  $F = pq$  mit den Positionswinkeln  $\varphi\varrho$ . Gesucht: die Positionswinkel  $\varphi''\varrho''$  der neuen Aufstellung.«

Für die ohne die Textfigur des Verf. natürlich schwer verständliche Rechnung werden die Werte  $\alpha$  und  $\beta$  eingeführt, indem die Überführung in die neue Stellung 1) durch eine »Drehung um  $\angle \alpha$  um den Pol  $C$ « und 2) durch eine »Umwälzung um  $\angle \beta$  um den neuen 0-Meridian  $BB$ « bewirkt wird. Die Aufgabe lautet dann also: Gegeben  $\varphi\varrho\alpha\beta$ ; gesucht  $\varphi''\varrho''$ . Vom Verf. wird diese Aufgabe durch die folgenden Formeln gelöst, deren Ableitung im einzelnen mitgeteilt und durch ein Schema und Beispiel erläutert ist.

$$\text{I. } \begin{cases} \operatorname{tg} \varphi'' = \sin (\xi_0' \pm \beta) \cdot \operatorname{cotg} \eta', \\ \cos \varrho'' = \cos (\xi_0' \pm \beta) \cdot \cos \eta', \end{cases}$$

worin: II.  $\begin{cases} \operatorname{tg} \xi_0' = \sin (\varphi \pm \alpha) \cdot \operatorname{tg} \varrho, \\ \sin \eta' = \cos (\varphi \pm \alpha) \cdot \sin \varrho. \end{cases}$

Ref.: W. Salomon.

**49. W. Luczizky (in Kiew): Optische Orientierung des Labradores von Labrador (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 191—198).**

Die auf Anregung von Becke mit dessen Methode ausgeführte Untersuchung ergab in guter Übereinstimmung mit Wülfing folgende Werte:

Luczizky:		Wülfing:	Luczizky:		Wülfing:
A.	$\lambda + 77^{\circ} 30'$	$76^{\circ}$	B.	$\lambda + 16^{\circ} 30'$	$15^{\circ}$
	$\varphi - 55^{\circ} 30'$	$56^{\circ}$		$\varphi + 35^{\circ}$	$35^{\circ}$

Auslöschungsschiefe auf  $P(001) - 6^{\circ}$ , auf  $M(010) - 18^{\circ}$ , was nach Schuster nicht genau  $Ab_1An_1$ , sondern  $Ab_{47}An_{53}$  entsprechen würde.

Die Orientierung der optischen Axen ergibt um die positive Mittellinie  $2V = 75^{\circ} 45'$  (Messung  $2V = 76^{\circ} 0'$ ).

$$\begin{array}{lll} \gamma = 1,5632 & \beta = 1,5583 & \alpha = 1,5553 \\ \gamma - \alpha = 0,0079 & \gamma - \beta = 0,0049 & \beta - \alpha = 0,0030. \end{array}$$

Ref.: W. Salomon.

**50. F. Cornu (in Wien): Contractionsfiguren und regelmäßige Contractionsrisse beim Behandeln von Zeolithen mit Säuren (Ebenda 199—212, Taf. III).**

Schon Rinne hatte beobachtet, daß auf Zeolithplatten bei der Behandlung mit Salzsäure maschige, meist unregelmäßige Sprungsysteme entstehen; ja, er hatte unter gleichen Verhältnissen beim Desmin bereits regelmäßig angeordnete Risse festgestellt. Der Verf. zeigt nun, daß bei einer ganzen Anzahl von Zeolithen, welche bei der Zersetzung mit  $HCl$  schleimige Kieselsäurehäute bilden, regelmäßige, der Symmetrie des Mineralen entsprechende Rißsysteme erzeugt werden können. Er bezeichnet diese als »Contractionsfiguren«. Die Art ihrer Ausbildung hängt von der Concentration der Säure, von der Dauer der Einwirkung und natürlich auch von dem angewandten Minerale und der angewandten Säure ab. Die Versuche wurden mit folgenden Mineralien angestellt:

Apophyllit, Zeophyllit, Desmin, Heulandit, Natrolith, Thomsonit, Chabasit, Lauthmontit.  $HCl$ ,  $HNO_3$  und  $HF$  sind günstige Reagentien. Ätzalkalien ergaben negative Resultate. Abgebildet sind eine Reihe von Figuren, die auf Spaltstücken von Apophyllit mit  $HCl$ ,  $HNO_3$  und  $HF$  erzeugt wurden.

Die Contractionsfiguren stehen mit den Ätzfiguren in einem Zusammenhange, der wie folgt definiert wird: »Dort, wo sonst infolge einer Störung des Krystallbaues eine Ätzfigur entstehen würde, bildet sich in der Kieselsäurehaut die Contractionsfigur.« »Die Entstehung der Figuren erfolgt durch die Auslösung von Spannungen (hervorgerufen oder verstärkt durch den Substanzverlust des Minerals bei der Behandlung mit Säuren) sowohl bereits beim Angriff durch Säure als auch zufolge des Wasserverlustes beim Eintrocknen der  $SiO_2$ -Häute oder durch mechanische Beeinflussung (Druck mit der Hand oder Erschütterungen).«

Ref.: W. Salomon.

**51. F. Berwerth** (in Wien): **Über Nephrit und Jadeit** (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 228—239).

Kurze Übersicht der historischen Entwicklung unserer Kenntnis über Nephrit und Jadeit mit Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

Ref.: W. Salomon.

**52. J. E. Hilsch** (in Tetschen-Liebwerd): **Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt XI (Kostenblatt-Milleschau)** (Ebenda 249—298 mit Karte).

Die Arbeit enthält folgende, für diese Zeitschrift in Betracht kommende Angaben.

S. 271. Analyse eines gut erhaltenen braunen, durchsichtigen Hornblende-krystalles von Luków (Analytiker F. Hanusch). Pulver frei von fremden Einschlüssen.  $SiO_2$  39,60,  $TiO_2$  2,50,  $F$  0,10,  $Al_2O_3$  18,51,  $Fe_2O_3$  5,50,  $FeO$  2,26,  $MnO$  0,74,  $CaO$  12,57,  $MgO$  14,11,  $K_2O$  1,87,  $Na_2O$  2,58,  $H_2O$  chemisch gebunden 0,26,  $CO_2$  0,07; Summe (roh) 100,67;  $O$ -Äquivalent für  $F$  0,04; also wirkliche Summe 100,63.

S. 294—296. Liste der Mineralvorkommen, umfassend Analcim, Aragonit, Augit, Bergseife, Biotit (Meroxen), Calcit, Glaukonit, Häüyn, Hornblende, Natrolith, Olivin, Phillipsit, Sodalith, Steatit, Thomsonit, Turmalin (Schörl).

Ref.: W. Salomon.

**53. J. Schiller** (in Wien): **Über den Gabbro aus dem Flysch bei Visegrad in Bosnien und die Verteilung von Fe und Mg in Olivin und rhombischen Pyroxen enthaltenden Gesteinen** (Ebenda 309—320).

Die Arbeit enthält einige Beobachtungen über den Olivin und den Bronzit der Olivinbomben vom Kapfenstein bei Gleichenberg in Steiermark.

Der Olivin bildet weingelbe, bis 7 mm lange und 5 mm breite Körner. Die Analyse des Verf. ergab:  $SiO_2$  40,77,  $MgO$  48,56,  $FeO$  9,25,  $Al_2O_3$  1,03; Summe 99,61. Aus der Analyse folgt in Molekularprocenten die Zusammensetzung  $Mg_2SiO_4$  90,2,  $Fe_2SiO_4$  9,8. Aus dem im Schneiderschen Apparate gemessenen scheinbaren Axenwinkel ergab sich unter Annahme von  $\beta = 1,678$ :  $2V_\alpha = 90^\circ 5'$ .

Im Bronzit wurde analog, unter Annahme von  $\beta = 4,67$ , gefunden  $2V_\alpha = 96^\circ 26'$ . Spec. Gewicht 3,436. Analyse von Frh. Gr. Becker:  $SiO_2$  54,39,  $TiO_2$  0,12,  $Al_2O_3$  1,89,  $Fe_2O_3$  2,49,  $FeO$  4,52,  $MnO$  0,21,  $MgO$  34,88,  $CaO$  0,05,  $H_2O$  1,71; Summe 100,26. Daraus berechnet der Verf. die Zusammensetzung:  $Mg_2Si_2O_6$  86,  $MgAl_2SiO_6$  3,9,  $MgFe_2SiO_6$  3,2,  $Fe_2Si_2O_6$  6,9%.

Ref.: W. Salomon.

**54. St. Kreutz (in Wien): Über die Ausbildung der Krystallform bei Zwillingen von Kalkspat** (Tscherma's min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 323).

Es wird an Kalkspatkrystallen die von Becke am Dolomit und Orthoklas gemachte Beobachtung bestätigt, daß die Zwillingskrystalle dort, wo sie sich längs der Zwillingssebene berühren und so gemeinsame Kantenrichtungen (Zonenachsen) in die Umgebung ausstrahlen, ein vermehrtes Wachstum zeigen.

Ref.: W. Salomon.

**55. F. Neugebauer (in Wien): Über eine neue chemische Untersuchung des Dognácskaits** (Ebenda 323—326).

Ergänzung zu der auf S. 98 besprochenen Untersuchung Koechlin's. Zwei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes durch Koechlin ergaben:

6,72 (ohne Gebrauch der Luftpumpe) und  
6,79 (mit - - -).

Wittichenit hat dagegen nur 5.

Die an sehr sorgfältig ausgesuchtem und gereinigtem Materiale vorgenommene Analyse ergab  $S$  17,91,  $Bi$  71,88,  $Cu$  10,04; Summe 99,83. Daraus ergibt sich die Formel  $2Bi_2S_3 + Cu_2S$ . Der Wert für  $Bi$  ist etwas zu hoch, weil in Hohlräumen etwas Wismutocker enthalten und nicht ganz zu entfernen war. Auch das spezifische Gewicht dürfte daher in Wirklichkeit noch etwas höher sein. Der Dognácskait (Krenner) ist daher als ein selbständiges, von Wittichenit verschiedenes Mineral erwiesen.

Ref.: W. Salomon.

**56. F. Cornu (in Wien): Über ein neues Contactmineral „Hibschit“** (Ebenda 327—328).

Das Mineral wurde in Einschlüssen des oberturonen Cuvieri-Mergels im Phonolith des Marienberges bei Aussig gefunden. Es umwächst grüne Titanmelanitkryställchen, bildet Oktaeder, verhält sich optisch isotrop. Brechungsindex etwa 1,67, Härte 6, spec. Gewicht über 3. Formel (identisch mit Lawsonit)  $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$ . Hibschit tritt auch in Kalksteineinschlüssen des Basaltes von Aubenas im Vivarais auf. Ausführlichere Beschreibung folgt.

Ref.: W. Salomon.

**57. E. Sommerfeldt (in Tübingen): Eine Verbesserung am Condensor** (Ebenda 329).

Unter dem Condensor wird in passender Entfernung eine in Glas geätzte Scala eingeschaltet. Da deren objectives Bild gleichzeitig mit einem vom Objective gelieferten Interferenzbilde scharf gesehen werden kann, kann man oft lineare Distanzen direct in diesem ausmessen.

Ref.: W. Salomon.



**58. R. Koechlin** (in Wien): **Über den österreichischen Euklas** (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 329—332).

Hinsichtlich der Fundorte der meist von Händlern stammenden Stücke kommt der Verf. zu dem Ergebnisse, daß sie sämtlich aus der Umgebung des Hochnarr, wenn auch wohl nicht alle von einem einzigen Fundpunkte herrühren.

Sämtliche Krystalle zeigen gemeinsam starke Entwicklung der Flächen der Längsdomenzone, in anderer Hinsicht aber Verschiedenheiten.

1) Die früher von dem Verf. beschriebenen Krystalle des Stückes mit der Bezeichnung »Gamsgrube«, die aber besser durch »Gamskarl« zu ersetzen ist, sind nach der *c*-Axe gestreckt, flachsäulig, schifförmig. Länge bis über 1 cm, farblos. Combination: {010} (vielleicht nur Spaltfläche), {100}, zum Teil durch Vicinalflächen ersetzt; {120}, {230}; {011}, {021}, {031}; {111}, {141}, {151}, {111}, {131}, {211}, {221}. Dazu wurde jetzt an einem 2 mm großen, abgebildeten Krystalle auch noch {102} nachgewiesen.

2) Verschieden von diesem Vorkommen und neu ist ein anderes, bei dem die Unterlage von losgebrochenen, bis 15 cm großen Bergkrystallen gebildet wird. Der Euklas bildet darauf 0,5 bis 2 mm große, farblose, stark glänzende Kryställchen, an denen folgende Formen nachgewiesen wurden: {010} (nicht als Spaltfläche), {100}, {120}; {011}, {021}; {111} (groß), {111}; ferner noch {031}, {131}, {102}. Die Prismenzone ist durch Streifung gerundet, aber im Gegensatz zum Typus »Gamskarl« stark verkürzt. Die Kryställchen sind entweder nach allen drei Dimensionen annähernd gleich, teils nach der *a*-Axe säulenförmig entwickelt. Die Stücke wurden von Otto beim Krumlkeeskopf hinterlegt gefunden.

3) Abweichend von diesen Vorkommnissen ist das von Becke beschriebene. Paragenese ähnlich wie bei 1). Die Kryställchen sind blaß weingelb; die Prismenzone zeigt nicht die starke Streifung der anderen Vorkommnisse. Combination: {010}, {120}, {110}, {2010}, {021}, {031}, {111}.

Ref.: W. Salomon.

**59. F. Cornu** (in Wien): **Zur Kenntnis des Schlaggenwalder Mineralvorkommens** (Ebenda 334—338).

1) Minerale der Zinnerzlagerstätte. Neu: Eisenglanz in etwa 2 mm großen dünntafeligen Kryställchen auf Quarz; Oligonspat (Hub bei Schlaggenwald) in stark zersetzten kleinen Rhomboëdern; Baryt (Hub), nach {001} *P* tafelig; Perimorphose von Fluorit nach einem Carbonat (Hub); Biotit (Feldspatgrube vom Mukenberg, NNO von Lauterbach), 5 mm lange, faßförmige Säulchen von hexagonalem Umrisse.

2) Contactminerale (vom Hub und aus dem Reinbachtale bei Schlaggenwald): Pseudomorphose von Granat nach Vesuvian (Reinbachtal); Prehnit zusammen mit Kalktongranat (Reinbachtal); Wollastonit (Hub) = »Tremolit« Hoffmanns.

Ref.: W. Salomon.

**60. H. Tertsch** (in Wien): **Zur Dispersionsbestimmung** (Ebenda 339—341).

Schnitte optisch zweiaxiger Krystalle, in denen eine optische Axe nicht central austritt, gestatten zwar auch die Beobachtung der Axendispersion; doch ist ihre Bestimmung durch Messung der Distanzen mit einem Fehler behaftet.

Dieser beruht darauf, daß Strahlen verschiedener Wellenlänge, selbst wenn sie im Krystalle in gleicher Richtung verlaufen, bei ihrem Austritte in Luft verschieden gebrochen werden. So kommt es, daß eine nicht dispergierte Axe bei centralem Austritte keine Farbensäume besitzt, sie aber bei schiefelem Austritte erhält. Diese »falsche Dispersion« (wie sie Becke nennt) hängt vom Abstände des Axenaustrittes vom Bildmittelpunkte, vom Unterschiede der Brechungsexponenten und von ihrer absoluten Höhe ab. Den Unterschied der Brechungsexponenten ( $n_{bl} - n_r$ ) bezeichnet der Verf. als Exponentendispersion. Sie schwankt zwischen 0,004 und 0,02. Mittlere Werte sind am häufigsten. Der Verf. bringt nun vier Tabellen, die es gestatten, bei nicht dispergierten Axen die falsche Dispersion zu finden und bei der Rechnung zu eliminieren.

Ref.: W. Salomon.

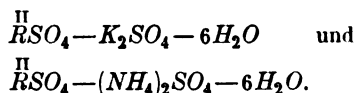
**61. W. Luczisky** (in Kiew): **Der Granit von Kösseim im Fichtelgebirge und seine Einschlüsse** (Tschermaks min. u. petrogr. Mitt., Wien 1905, 24, 345—358).

Der als wesentlicher Gemengteil in dem Gesteine auftretende Mikroklin erwies sich in Schnitten senkrecht zu einer optischen Axe optisch positiv. Der Verf. schlägt vor für diese, auch in anderen Gesteinen weit verbreiteten, optisch positiven Mikrokline in Analogie zu Duparcs »Isorthose« den Namen »Isomikroklin« einzuführen.

Ref.: W. Salomon.

**62. H. Gerhart** (in Wien): **Über die Veränderungen der Krystalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgenossen** (Ebenda 359—416, Taf. VI—VIII).

Zu ihren Versuchen wählte die Verf. einige Glieder der Doppelsulfatreihen



Diese boten den Vorteil, daß sie krystallographisch bereits gut bekannt sind. Als Lösungsgenossen wurden verwendet:

- 1) Schwefelsäure im Verhältnis der einfachen Molekulargewichte;
- 2) das betreffende Schwermetallsulfat;
- 3) das betreffende Alkalisulfat.

Von den beiden letzteren wurde stets der größtmögliche Überschuß verwendet. Die meisten Krystallisationen wurden zwischen 30° und 45° erzielt.

Um für die Bestimmung der Krystalltracht geeignete Krystalle zu erhalten, wurden ganz kleine bei der ersten Krystallisation am Boden entstandene Kryställchen abgelöst und an Coconfäden in die Mutterlauge hineingehängt.

Die Krystalltracht hängt von der Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen ab. Je größer eine Fläche am Krystalle ist, um so geringer ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Krystalles senkrecht zu ihr<sup>1)</sup>.

»Während des ganzen Wachstumes des Krystalles bleibt das gegenseitige Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten das gleiche, vorausgesetzt, daß die äußeren Umstände sich nicht ändern und auch die Gleichgewichtsverhältnisse

1) Die Verfasserin sagt: »Jene Flächen nehmen die größte Ausdehnung an, deren Wachstumsgeschwindigkeit die relativ geringste ist.«

in der Mutterlauge dieselben bleiben. Daher kommt es, daß Krystalle ein und derselben Substanz gleiche Tracht aufweisen, ob sie nun groß oder klein sind.« Die Verf. bestimmte daher die Centraldistanzen der einzelnen Flächen für jeden Krystall und berechnete den Radius der Kugel, zu der der Krystall bei gleichmäßiger Wachstumsgeschwindigkeit geworden wäre, also der dem Krystalle im Rauminhalte gleichen Kugel. Diesen Radius setzte sie gleich Eins und drückte also alle gefundenen Centraldistanzen in solchen Radien aus. Auf diese Weise bekam sie vergleichbare Werte. Das Volumen der Krystalle wurde aus dem absoluten und dem spezifischen Gewichte ermittelt.

Aus den zahlreichen, eingehend beschriebenen Versuchen ergeben sich die folgenden Schlüsse:

1) Während die Doppelsalze von Zink, Nickel und Magnesium, was den Einfluß von Lösungsgeossen anbelangt, in vielen Stücken Übereinstimmung aufweisen, zeigen die Kupfersalze ein vollständig abweichendes Verhalten.

2) Bei den Doppelsalzen von Zink, Nickel und Magnesium scheint selbst ein großer Zusatz von freier Schwefelsäure zur Mutterlauge einflußlos auf die Krystallgestalt zu sein; nur beim Zinkkaliumsulfat ist eine Flächenvermehrung zu bemerken.

3) Der Einfluß des Überschusses von Alkali- bzw. Schwermetallsulfat ist verschieden bei den Kalium- und Ammoniumsalzen der Metalle Zink, Nickel und Magnesium.

a) Kaliumsalze: Der Überschuß des Alkalisulfates macht sich durch Abplattung der Krystalle nach der *c*-Fläche geltend; nebenbei ist noch die Empfindlichkeit den Concentrationsströmungen gegenüber zu bemerken.

Der Überschuß des Schwermetallsulfates bedingt eine charakteristische Streckung nach der Verticalaxe, verbunden mit auffallender Flächenarmut. Es nehmen also die aus reiner Lösung entstandenen Krystalle eine Mittelstellung ein zwischen jenen, welche aus den Überschüssen der Bestandteile gezogen wurden.

b) Ammoniumsalze: Überschüssiges Alkalisulfat bedingt eine Abplattung der Krystalle nach dem Orthodoma nebst dominierender Ausbildung der Längsfläche. Die übrigen Flächen der Prismenzone rücken stark auseinander. Beim Nickel- und Magnesiumsalze ist noch der Flächenreichtum auffallend.

Überschüssiges Schwermetallsulfat bewirkt bei den drei Salzen keine analogen Veränderungen.

4) Bei den Kupfersalzen hat ein Zusatz von freier Schwefelsäure zur Mutterlauge charakteristischen Einfluß auf die Ausbildung der Krystalle, und zwar nehmen die aus saurer Lösung gezogenen Individuen eine Mittelstellung zwischen jenen ein, welche aus reiner Lösung und aus dem Überschusse des Alkalisulfates gezogen sind.

5) Überschuß von Kaliumsulfat bedingt eine Streckung nach den rückwärtigen Pyramiden, verbunden mit starker Ausbildung des Orthodomas.

6) Überschuß von Ammoniumsulfat bewirkt spärliche Flächenausbildung und auffallend nahes Zusammentreten der Orthodomenflächen.

7) Der Überschuß des Kupfersulfates zeigt seinen Einfluß dadurch, daß die Flächen der Einheitspyramiden verschwinden, dagegen (Tafel 21) stark ausgebildet erscheint. Beim Kaliumsalze ergibt sich eine Streckung nach diesen Flächen, welche jedoch beim Ammoniumsalze durch die kräftige Ausbildung des Orthodomas unterdrückt wird.

In den zur Erläuterung und übersichtlichen Darstellung der Ergebnisse beigegebenen Tabellen sind auch Centraldistanzen nicht tatsächlich beobachteter Flächen angegeben, aber mit einem \* unterschieden. Es wurde in diesen Fällen, die zum Vergleiche mit anderen Krystallisationen mit aufgenommen wurden, vorausgesetzt, daß die betreffenden Flächen »jene Kante eben berühren, welche sie bei tatsächlichem Auftreten abstumpfen würden«.

Becke und die Verfasserin gebrauchen für diese nur theoretisch vorausgesetzten Abstände den Namen »virtuelle Centraldistanzen«.

Ref.: W. Salomon.

**63. F. Cornu (in Wien): Versuche über die saure und alkalische Reaction von Mineralien, insbesondere der Silicate** (Tscherma's min. u. petr. Mitt., Wien 1905, 24, 417—433).

Die Veranlassung zu der Arbeit gab das Verhalten des vom Verf. entdeckten Hibsches (s. S. 104). Das Pulver dieses Mineralen, mit Wasser befeuchtet, färbte blaues Lackmuspapier deutlich rot, während die Formel  $H_4CaAl_2Si_2O_{10}$  alkalische Reaction erwarten ließ. Zur Erklärung der sauren Reaction wird hervorgehoben, daß es mit Essigsäure gelingt, dem Hibsches den  $CaO$ -Gehalt völlig zu entziehen, so daß  $H_4Al_2Si_2O_9$  zurückbleibt. »Die Ursache der sauren Reaction des zu den Analysen verwendeten Materialen erklärt sich somit ganz einfach daraus, daß auch hier, wenn schon eine ganz geringe Menge des Silicates  $H_4Al_2Si_2O_9$  gebildet wurde, welche bei ihrer Dissociation in wässriger Lösung eine hinreichende Menge von Wasserstoffionen hergab, um eine deutliche saure Reaction hervorzurufen«.

Daraufhin wurden zuerst die Minerale der Kaolingrouppe und dann eine ganze Reihe von anderen einer genauen Prüfung unterworfen. Bei den Kaolinen und einigen anderen Mineralien tritt die Reaction augenblicklich ein, bei anderen mußte länger, zum Teil mehrere Stunden darauf gewartet werden. Um verschiedene Intensitäten der Reactionen vergleichbar zu machen, stellte der Verf. folgende Vergleichsscala auf:

Grad der Reaction:	Saure Reaction:	Alkalische Reaction:
sehr stark	Markasit <sup>1)</sup>	Apophyllit
stark	Nontronit	Olivin
mittelstark	Kaolin	Bronzit
schwach	Pyrophyllit, Magnetkies	Kalkspat.

Die Ergebnisse der Prüfungen werden in drei Tabellen mitgeteilt, die 416 Nummern umfassen. Sie beziehen sich auf die folgenden Mineralien und Substanzen: Hyalith, Opal, Feueropal, Milchopal, Halbopal, Polierschiefer, Tabaschir,  $SiO_2$  pseudomorph nach Lepidomelan von Schüttenhofen,  $SiO_2$  pseudomorph nach Heulandit von Island, Chalcodon, Kaolin, »Walkerde«, Bol, Tuffit, Halloysit, Allophan, Kollyrit, Pyrophyllit, Agalmatolith, Bravaisit, Hygrophilit, Rectorit, Nontronit, Chloropal, Pinguat, Wolkonskoit, Pyrosomalith, Garnierit, Polyhydrit, Olivin, Fayalit, Chondrodit, Tephrodit, Phenakit, Bertrandit, Liévril, Bronzit, »rhombischer Pyroxen« von Kapfenstein, Rhodonit, Anthophyllit, Skapolith, Melilith, Gehlenit, Labradorit, Petalit, Andalusit, Disthen, Prismatin, Sapphirin, Turmalin, Almandin, Pyrop, Kalktongranat, Melanit, Thomsonit, »Mesolith«.

<sup>1)</sup> Es wurde Markasit von Littmitz verwendet. Das Mineral darf natürlich nicht vitriolescieren.

Chabasit, Harmotom, Zeophyllith, Kieselzinkerz, Dioptas, Chrysokoll, Gymnit, Meerschäum, Talk, Speckstein, Cronstedtit, Sericit, Gilbertit, Damourit, Seladonit, Hibschit, Lawsonit, Karpholith, Ardennit, Buchitglas, Magnetkies, Auripigment, Apatit.

Ref.: W. Salomon.

**64. F. Berwerth** (in Wien): **Künstlicher Metabolit** (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl. 1905, 114, Abt. I, 343—356).

Metabolite nennt Verf. im festen Zustande durch Erhitzen umkrystallisierte Meteoreisen. Die Metabolisierung besteht in einer molekularen Umlagerung der oktaëdrischen Eisen in krystallinisch-körnige Massen.

Kamacit  $\alpha$  von der Form dicker Balken wandelt sich stufenweise in flitterig struierten Kamacit  $\beta$  um. Die stufenweise Umwandlung ist bei vielen Meteor-eisen wahrzunehmen und beruht entweder auf Erhitzung außerhalb unserer Atmosphäre oder vielleicht zum größeren Teile auf künstlicher Erhitzung von seiten der Menschen.

Die Möglichkeit einer molekularen Umwandlung durch Erhitzung konnte Verf. experimentell an einer kleinen Platte des Tolucaeisens nachweisen. Die Platte besteht aus kurzen dicken Kamacitbalken mit deutlichen Neumannschen Linien und in körniger Absonderung. Taenit (mit Schraffierung) liegt in dünnen Blechen zwischen den Balken und im eutektischen Gemenge, Plessit; Schreiber-sitkörner und Rhabdit in Form kleiner Nadeln sind vorhanden. Als die Platte mehrere Stunden auf 950° erhitzt worden war, zeigte sich die erwartete Strukturveränderung des Kamacits in der Gesamtmasse der Versuchsplatte gleichmäßig eingetreten. Sämtliche Kamacitindividuen (Kamacit  $\alpha$ ) waren in eine krystalline Masse von körnigem Gefüge mit einem wirren flimmerigen Wechsel-leuchten von Körnern (Kamacit  $\beta$ ), gebildet von zackig in einander greifenden Eisenfetzen, umgewandelt. Unverändert blieb der Taenit, Schreibersit und von den Kamacitbalken nur deren äußerer Umriß. Kamacit  $\beta$  wird von der Säure viel stärker angegriffen als der Normalkamacit.

Ref.: B. Goßner.

**65. G. Tschermak** (in Wien): **Darstellung der Orthokieselsäure durch Zersetzung natürlicher Silicate** (Ebenda 455—466).

**Derselbe: Darstellung von Kieselsäure durch Zersetzung der natürlichen Silicate** (Zeitschr. f. phys. Chemie 1905, 58, 349—367).

Verf. hat bereits früher (Ref. diese Zeitschr. 41, 508) aus Silicaten die Kieselsäure abgeschieden unter Bedingungen, die deren weitere Zersetzung möglichst ausschließen sollten, und die Zusammensetzung der erhaltenen Säuren nach einer besonderen Methode ermittelt. Das Verfahren wird hier in vervollkommneter Form systematisch auf weitere Silicate angewandt. Geringe Mengen der Silicate wurden unter gelindem (höchstens bis 60°) mehr oder minder lang andauerndem Erwärmen mit Salzsäure zersetzt. Die Einwirkung dauerte etwa drei Wochen bei Grossular, Epidot, einige Monate bei Albit, Hedenbergit. Die Zersetzung war vollständig; die erhaltenen Kieselsäuren, mit großer Wahrscheinlichkeit identisch mit den Säuren in den betreffenden Silicaten, erscheinen als amorphe Gallerten oder isotrope Splitter von der Form des angewandten Pulvers. In Lösung gingen nur höchstens wenige Procent der gesamten Säure. Die verschiedenen Kieselsäuren zeigten auch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften. Zur Entfernung der letzten Spuren Salzsäure waren bisweilen Wochen nötig.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Kieselsäure diente wieder die Bestimmung der Entwässerungscurve der eingetrockneten Gallerte durch Beobachtung der Gewichtsabnahme innerhalb gleicher Zeiträume. Das Verfahren ist jetzt ausführlicher. Ein Knickpunkt entspricht einem Punkte, wo das mechanisch beigemengte Wasser verschwunden ist und chemische Änderung durch beginnende Wasserabspaltung eintritt. Der Knickpunkt in der Curve der Gewichte wurde zuerst angenähert ermittelt und dann das Gewicht in einem schärferen Punkte aus den benachbarten Beobachtungen berechnet. Die Zusammensetzung in diesem Punkte gibt die abgeschiedene Säure und wurde durch Rechnung unter Heranziehung des endgültigen Glühverlustes ermittelt. Es wurden Werte erhalten, die sehr nahe auf folgende Kieselsäuren stimmen:

Orthokieselsäure  $\text{SiO}_4\text{H}_4$ . Dichte 1,576. Das lufttrockene glasige Product färbt sich mit Methylenblau schwarzblau. Sie entsteht als Product der Einwirkung von  $\text{SiCl}_4$  auf Wasser und wurde im Natrolith, Skolezit, Diopas und Kieselzinkerz nach der obigen Methode nachgewiesen. Die Abweichung von der berechneten Zahl  $\text{H}_2\text{O} = 37,37$  schwankt von  $+ 0,97$  bis  $- 1,12\%$ . Die Charakteristik der angewandten Mineralien ist: Diopas, spec. Gewicht 3,047 bei  $18^\circ$ , Zusammensetzung: 37,84  $\text{SiO}_2$ , 49,20  $\text{CuO}$ , 1,11  $\text{FeO}$ , 0,15  $\text{CaO}$ , 0,07  $\text{MgO}$ , 11,73  $\text{H}_2\text{O}$ ; Natrolith von Großpriesen, Dichte 2,254; Skolezit von Poonah, Zusammensetzung: 46,04  $\text{SiO}_2$ , 26,57  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14,56  $\text{CaO}$ , 0,15  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13,10  $\text{H}_2\text{O}$ , Dichte 2,289, wahrscheinliche Formel  $\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{Al}_2\text{O} \cdot \text{CaH}_6$ ; Kieselzinkerz aus New Jersey, 24,76  $\text{SiO}_2$ , 67,80  $\text{ZnO}$ , 7,65  $\text{H}_2\text{O}$ ; wahrscheinliche Formel  $\text{SiO}_4 \cdot \text{Zn}_2\text{O} \cdot \text{H}_2$ . Die Kieselsäure aus Olivin konnte nicht als Orthokieselsäure identifiziert werden; doch läßt Verf. diese Versuche noch unentschieden.

Metakieselsäure wurde bereits früher dargestellt aus Anorthit; das lufttrockene Pulver färbt sich mit Methylenblau stark Berlinerblau.

Die Leucitsäure, ebenfalls schon erhalten, färbt sich mit Methylenblau Hellberlinerblau. Sie ist nach dem Verlaufe der Entwässerungscurve auch im Serpentin enthalten, dem die Formel  $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{MgOH})_3\text{H}$  zugeschrieben wird.

Granatsäure  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$ , Dichte 1,910, wurde erhalten aus Grossular, Epidot, Zoisit, Prehnit; sie färbt sich blaß- bis hellblau.

Die vier Mineralien wären Silicoaluminate mit den Formeln:

Grossular  $\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}$ , Prehnit  $\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ ,

Epidot und Zoisit  $\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{AlOH}$ .

Ref.: B. Goßner.

**66. C. Doelter** (in Graz): **Die Silicatschmelzen. Dritte Mitteilung** (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, math.-naturw. Kl., 1905, 114, Aht. I, 529—588).

Die vorliegende Abhandlung behandelt Schmelzpunkt und Viscosität, Krystallisationsvermögen der gesteinsbildenden Mineralien, die Ausscheidungsfolge und die eutektischen Mischungen, sowie die Krystallisationsgeschwindigkeit isomorpher Silicate.

Schmelzpunkt und Viscosität. Die Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten, welche Verf. bestimmte und jenen anderer Beobachter sind vorzugsweise dadurch zu erklären, daß Verf. die Umwandlung der krystallisierten Phase in die amorphe bestimmte, während andere den Flüssigkeitspunkt, den »technischen Schmelzpunkt« bestimmten. Die Umwandlung in die amorphe Phase kann aber bei sehr großer Viscosität, ohne plötzliche Änderung der inneren

Reibung vor sich gehen. Der Verflüssigungspunkt, der durch kein Gleichgewichtsverhältnis ausgezeichnet ist, kann um  $100^{\circ}$  oder mehr über dem Umwandlungspunkte liegen. Für eine Anzahl von Mineralien wurde die Curve der Viscosität in der Nähe des Gebietes des Schmelzpunktes (Eindringen eines belasteten *Pt*-Stiftes, abhängig von der Temperatur) ermittelt; es lassen sich zwei Gruppen von Mineralien unterscheiden:

1. Gruppe: Magnetit, Olivin, Augit, Hedenbergit, Akmit, Diopsid;
2. Gruppe: Labradorit, Anorthit, Albit, Leucit, Eläolith, Orthoklas.

Bei der ersten Gruppe hat die Curve der Viscosität in der Nähe des Umwandlungspunktes einen Knickpunkt; Umwandlungspunkt und Verflüssigung fallen nahe zusammen, weswegen auch die verschiedenen angegebenen Schmelzpunkte hier ziemlich übereinstimmen.

Die zweite Klasse der Körper zeigt einen solchen Knickpunkt nicht; sie besitzen ein größeres Umwandlungs- und Schmelzintervall, weswegen auch die Differenzen zwischen Umwandlungs- und Verflüssigungspunkt sehr groß werden. Die neu ermittelten Schmelzpunkte im Sinne des Punktes, bei welchem die krystallisierte Phase in die amorphe übergeht, stimmen mit den früheren Angaben gut überein.

**Krystallisationsvermögen.** Um eine Übersicht über das Krystallisationsvermögen der gesteinsbildenden Mineralien zu erhalten, wurden deren überhitzte Schmelzen mehr oder minder langsam abgekühlt und der krystallinisch erstarrte Anteil geschätzt. Die Reihenfolge der Mineralien ist mit abnehmendem Krystallisationsvermögen: Spinell, Magnetit, Olivin, Bronzit, Hedenbergit, Thonerdeaugit, Labradorit, Leucit, Nephelin, Diopsid, Akmit, Albit, Orthoklas. Spinell und Magnetit erstarren auch bei raschem Abkühlen zum größten Teile krystallin. Orthoklas, Albit und Quarz waren auch bei langsamem Abkühlen nur glasig zu erhalten. Die dazwischen liegenden Mineralien kann man bei genügend langsamem Abkühlen glasfrei erhalten. In gemischten Schmelzen ändert sich jedoch das Krystallisationsvermögen (Einfluß der Krystallisatoren und Mineralisatoren).

Das Krystallisationsvermögen ist von Einfluß auf die Ausscheidungsfolge. Ein Vergleich der Rosenbusch'schen Ausscheidungsfolge mit dem Krystallisationsvermögen läßt eine gewisse Ähnlichkeit der Reihenfolge erkennen.

Bei isomorphen Verbindungen können Krystallisationsgeschwindigkeit und Krystallisationsvermögen sehr verschieden sein. Beimengung von isomorphen Verbindungen scheint von Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit zu sein, hauptsächlich dann, wenn die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr verschieden ist, wie bei den Plagioklasen, und es dürften auch Minima und Maxima in der Curve der Krystallisationsgeschwindigkeit vorkommen. Die Bildung von Zonenstructur bei isomorphen Mischkrystallen steht in Zusammenhang mit der Verschiedenheit der Schmelzpunkte, der Krystallisationsgeschwindigkeit und mit geringer Diffusionsgeschwindigkeit.

Die beobachteten Abscheidungsverhältnisse bei Gemengen von Silicaten weichen wesentlich von den theoretischen ab; es zeigt sich nicht die theoretisch verlangte Schmelzpunktserniedrigung; auch existiert bei der eutektischen Mischung noch ein Erstarrungsintervall und die eutektische Mischung scheidet sich nicht beim Krystallisationsendpunkte ab. Ursache ist insbesondere die kleine Krystallisationsgeschwindigkeit der Silicate, die sehr verschieden sein kann und von der Viscosität beeinflusst ist. Die Formel von J. H. L. Vogt zur Berechnung der eutektischen Mischung und der Schmelzpunktserniedrigung enthält zu ungenau bestimmbare Größen — die Schmelzwärme ist insbesondere unsicher infolge des

kleinen Krystallisationsvermögens —, um Übereinstimmung von Berechnung und Beobachtung zu ergeben. Verschiedenheit im Krystallisationsvermögen und auch Unterkühlung bedingen das seltene Vorkommen von Eutektstruktur bei Gesteinen und auch bei künstlichen Mischungen. Das verhältnismäßig häufige Vorkommen von Eutektstruktur zwischen den Componenten Quarz-Orthoklas (Quarzporphyre, Mikropegmatite) steht jedenfalls im Zusammenhange mit Mineralisatoren (Wasser).

Es wurde der Verlauf der Krystallisation bei einigen berechneten oder wirklich beobachteten eutektischen Gemengen unter dem Krystallisationsmikroskope untersucht, insbesondere um gleichzeitige Abscheidung und Eutektstruktur zu constatieren. Das Abscheidungsintervall kann sehr ausgedehnt sein; Eutektstruktur fehlte; in der Ausscheidungsfolge wechselten die einzelnen Bestandteile ab. Beispiele: 75 Fayalit und 25 Magnetit; die Ausscheidungsfolge ist: Magnetit, Magnetit mit etwas Fayalit, Fayalit, Fayalit mit Magnetit, Fayalit. 80 Olivin und 20 Augit; hier war das Abscheidungsintervall verhältnismäßig klein, aber es fehlte jede Eutektstruktur; die Ausscheidungsfolge ist: Magnetit, Magnetit mit wenig Olivin, Olivin mit wenig Magnetit, Olivin, Magnetit.

Ref.: B. Goßner.

**67. V. v. Lang** (in Wien): **Krystallform der 4-Nitrophthal-1-Äthylester-säure** (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., 1905, 114, Abt. IIb, 587; Monatshefte f. Chemie 26, 1053).

Schmelzpunkt 127°. Monoklin.

$$a : b : c = 1,7447 : 1 : 1,4277; \beta = 118^{\circ} 31'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ; tafelig nach  $c$ .  $m$  wurde nur an Krystallen aus Benzol,  $k$  an solchen aus Alkohol beobachtet.  $\omega$  fand sich nur einmal mit einer einzelnen gerundeten Fläche ( $\bar{1}11$ ) an einem Krystalle aus Alkohol.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001)$	$= 64^{\circ} 29'$	—
$a : \sigma = (100) : (20\bar{1})$	37 11	37° 22'
$a : k = (100) : (021)$	79 49	79 44
$\sigma : \rho = (20\bar{1}) : (10\bar{1})$	34 38	34 27
$m : b = (110) : (\bar{1}10)$	—	*66 14
$c : k = (001) : (021)$	68 16	67 47
$c : m = (001) : (110)$	—	*74 53
$m : \rho = (110) : (10\bar{1})$	—	*78 37
$m : \sigma = (110) : (20\bar{1})$	64 12	63 58
$m : k = (110) : (021)$	29 0	—
$\omega : k = (\bar{1}11) : (021)$	27 39	28 0
$\omega : \sigma = (\bar{1}11) : (20\bar{1})$	59 9	—
$\omega : \rho = (\bar{1}11) : (10\bar{1})$	52 58	52 0
$\omega : k = (\bar{1}11) : (021)$	53 29	54 0

Spaltbarkeit vollkommen nach  $a\{100\}$ . Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ ; durch  $(100)$  eine optische Axe sichtbar; zweite Mittellinie anscheinend nahezu senkrecht zu  $c\{001\}$ .

Ref.: B. Goßner.



## X. Die Beziehung zwischen Thallium und den Alkalimetallen.

Eine Untersuchung über schwefelsaures und selensaures Thallium.

Mit allgemeinen Betrachtungen über die Salzreihe  $R_2\left\{\begin{smallmatrix} S \\ Se \end{smallmatrix}\right\}O_4$ .

Von

A. E. H. Tutton in London.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate der krystallographischen Untersuchung des normalen schwefelsauren Thalliums  $Tl_2SO_4$  und des analogen selensauren Thalliums  $Tl_2SeO_4$ . Sie ist ähnlich den früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> des Verfs. über die Sulfate und Selenate der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium und des Ammoniums, und vollendet die im Jahre 1893 begonnene Arbeit über die Salzreihe  $R_2\left\{\begin{smallmatrix} S \\ Se \end{smallmatrix}\right\}O_4$ .

Krystalle des schwefelsauren Thalliums, von Lamy dargestellt, sind im Jahre 1863 von v. Lang untersucht (Phil. Mag. (4), 25, 248) und rhombisch, isomorph mit denjenigen von Kaliumsulfat, gefunden worden.

Die Untersuchung dieser zwei Salze ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden wegen der sehr geringen Größe der Krystalle, welche eine Folge der sehr geringen Löslichkeit der beiden Substanzen ist. Nur 4 g  $Tl_2SO_4$  und 2 g  $Tl_2SeO_4$  lösen sich in 100 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Die beiden Salze krystallisieren aus heißen wässerigen Lösungen in schneeweißen Nadelchen, welche goniometrisch unbrauchbar sind; beim Selenat sind sie äußerst klein. Aus Lösungen, welche nur etwas übersättigt sind, scheiden sich kleine verlängerte Platten aus, welche sich etwas besser für die goniometrische Untersuchung eignen. Es sind sehr dünne rhombische Prismen mit stark vorherrschendem Brachypinakoid. Sie

1) Diese Zeitschr. 1895, 24, 1; 1898, 29, 63; 1904, 38, 602 und 1906, 42, 529.  
Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. XLIV.

sind sehr glänzend und reflectieren außerordentlich helle Bilder des Goniometersignals. Die Prismenflächen sind gewöhnlich stark gestreift; es konnte indes eine hinreichende Zahl von Krystallen gewonnen werden, welche ganz frei von Streifung oder anderen Unvollkommenheiten waren und auch hinreichend dick erschienen, um vortreffliche Reflexbilder außer vom Brachypinakoid auch von anderen Flächen zu liefern. Die optische Untersuchung ist von den größten Schwierigkeiten begleitet; erst nach zahlreichen erfolglosen Versuchen ist es gelungen, die unentbehrlichen Platten und Prismen zu schleifen.

### Schwefelsaures Thallium $Tl_2SO_4$ .

**Darstellung und Analyse.** Das Ausgangsmaterial bestand aus besonders reinem schwefelsauren Thallium von Merck, welches vom Verf. wiederholt umkrystallisiert worden ist. Der Thalliumgehalt einer der angewandten Krystallisationen wurde ermittelt, indem 0,9964 g in einer zur vollkommenen Auflösung hinreichenden Menge Wassers gelöst und das Thallium als Thalliumjodür  $TlJ$  mit überschüssiger Kaliumjodidlösung gefällt wurde. Die Flüssigkeit wurde alsdann zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt, da Thalliumjodür merklich löslich in heißem Wasser ist. Der Niederschlag wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, bei  $100^\circ$  getrocknet und endlich gewogen. Das Gewicht an Thalliumjodür war 1,3130 g, entsprechend 84,24 % Thallium. Der berechnete Wert ist 80,96.

**Löslichkeit in Wasser.** Zwei Bestimmungen wurden für gewöhnliche Temperatur und für die Siedetemperatur ausgeführt mit folgenden Resultaten:

100 g Wasser bei $6,5^\circ$ lösten	3,36 g $Tl_2SO_4$ ,
100 g - - $100^\circ$ -	49,14 g $Tl_2SO_4$ .

Lamy fand 4,74 g bei  $15^\circ$  und 48,5 g bei  $100^\circ$ .

### Krystallographische Untersuchung.

**Krystallsystem:** Rhombisch holoëdrisch.

**Habitus:** Tafelig nach  $b\{010\}$  und dünnprismatisch bis nadelförmig parallel der Axe  $a$ .

**Axenverhältnis:**  $a : b : c = 0,5555 : 1 : 0,7328$ . v. Lang fand  $0,5539 : 1 : 0,7319$ .

**Beobachtete Formen:**  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $p'\{130\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $q'\{021\}$ ,  $q''\{012\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{112\}$ .

Die gemeinschaftliche stereographische Projection für die ganze Salzreihe gibt Fig. 1; Fig. 2 zeigt einen typischen Krystall des schwefelsauren Thalliums, wie es aus nur gering übersättigten Lösungen sich abscheidet.

Die Krystallwinkel. Die Resultate der Messungen an zwölf der vollkommensten Krystalle, aus vier der besten Krystallisationen gewählt, enthält die untenstehende Tabelle.

Fig. 1.

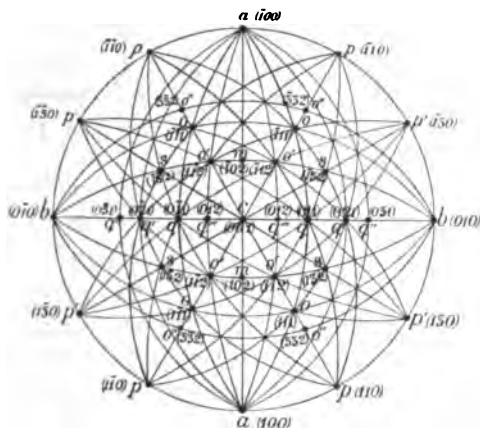
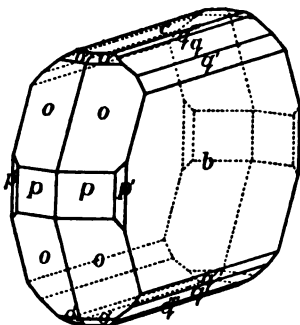


Fig. 2.



Winkeltabelle.

Winkel:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Ber.:	Diff.:	Werte von v. Lang:
$ap = (100):(110)$	—	—	—	29° 3'	—	—
$pp = (110):(1\bar{1}0)$	2	57° 57'—58° 8'	58° 3'	58 6	3'	—
$p' = (110):(130)$	—	—	—	29 59	—	—
$ap' = (100):(130)$	—	—	—	59 2	—	—
$p'b = (130):(010)$	3	30 58—30 59	30 59	30 58	1	—
$pb = (110):(010)$	7	60 52—61 3	60 56	60 57	1	61° 4'
$cq''' = (001):(012)$	5	19 57—20 14	20 7	20 7	0	—
$q'''q = (012):(011)$	5	15 56—16 21	16 11	16 7	4	—
$cq = (001):(011)$	28	36 13—36 26	36 18	36 14	4	36 21
$qq' = (011):(021)$	13	19 21—19 41	19 26	19 28	2	19 30
$q'b = (021):(010)$	14	33 59—34 25	34 15	34 18	3	—
$q'q'' = (021):(031)$	—	—	—	9 50	—	—
$q''b = (031):(010)$	—	—	—	24 28	—	—
$qb = (011):(010)$	27	53 32—53 52	53 42	53 46	4	53 48
$ao = (100):(111)$	—	—	—	43 13	—	—
$oq = (111):(011)$	45	46 36—46 55	46 47	*	—	46 50
$oo = (111):(1\bar{1}\bar{1})$	20	86 14—86 40	86 26	86 26	0	—
$ao' = (100):(112)$	—	—	—	58 14	—	—
$o'o' = (112):(1\bar{1}2)$	—	—	—	63 32	—	—
$bo = (010):(111)$	51	65 53—66 19	66 6	66 7	1	66 11
$oo = (111):(1\bar{1}\bar{1})$	8	47 35—47 50	47 42	47 46	4	47 48

	Winkel:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Ber.:	Diff.:	Werte von v. Lang:
$\{bo' = (010):(112)$	—	—	—	73° 0'	—	—	—
$\{o'o' = (112):(1\bar{1}2)$	—	—	—	34 0	—	—	—
$\{co' = (001):(112)$	2	36° 54'—37° 9'	37° 2'	37 2	0	—	—
$\{o'o = (112):(111)$	2	49 16—49 28	49 22	49 26	4	—	—
$\{co = (001):(111)$	50	56 12—56 44	56 28	*	—	56° 29'	—
$\{op = (111):(110)$	33	33 44—33 48	33 32	33 32	0	33 40	—
$\{po = (110):(1\bar{1}1)$	—	—	—	63 52	—	—	—
$\{oq' = (1\bar{1}1):(0\bar{2}1)$	—	—	—	49 47	—	—	—
$\{qp = (0\bar{2}1):(1\bar{1}0)$	—	—	—	66 24	—	—	—
$\{po' = (110):(1\bar{1}2)$	—	—	—	74 27	—	—	—
$\{o'q = (1\bar{1}2):(0\bar{1}1)$	—	—	—	35 14	—	—	—
$\{qp = (0\bar{1}1):(1\bar{1}0)$	—	—	—	73 19	—	—	—
$\{p'o = (130):(111)$	—	—	—	43 47	—	—	—
$\{oo' = (111):(1\bar{1}2)$	—	—	—	45 3	—	—	—
$\{o'q' = (1\bar{1}2):(0\bar{2}1)$	—	—	—	46 16	—	—	—
$\{q'p' = (0\bar{2}1):(1\bar{3}0)$	—	—	—	44 54	—	—	—
$\{p'o' = (130):(112)$	—	—	—	58 33	—	—	—
$\{o'q = (112):(0\bar{1}1)$	—	—	—	64 54	—	—	—
$\{qp = (0\bar{1}1):(1\bar{3}0)$	—	—	—	59 33	—	—	—

Gesamtzahl der Messungen: 315.

Die vorherrschende Form ist immer das Brachypinakoid  $b\{010\}$ , und in der Tat sind die Prismen in der Regel dünne Platten parallel dieser Form und verlängert nach der Axe  $a$ . Die Signalbilder waren von den breiten  $b$ -Flächen und von den schmälere Flächen der Basis  $c\{001\}$  gewöhnlich vortrefflich. Die Flächen des primären Brachydomas  $q\{011\}$  gaben auch sehr gute Reflexe; etwas weniger vollkommen waren diejenigen des Brachydomas  $q'\{0\bar{2}1\}$ .

Die Form  $q'''\{012\}$  wurde auf vier der gemessenen Krystalle beobachtet; die Signalbilder waren ganz befriedigend. Die primäre Pyramide  $o\{111\}$  ist immer die vorherrschende Endform; ihre Reflexbilder waren auch sehr gut, jedoch nicht ganz so gut wie die Reflexe in der Zone  $[bqc]$ . Die Flächen der secundären Pyramide  $o'\{112\}$  sind zweimal beobachtet worden; obgleich sehr klein, gaben sie doch befriedigende Signalbilder.

Ganz anders verhält es sich mit den Flächen des primären Prismas  $p\{110\}$ ; sie waren immer schlecht, was im Vergleich mit dem hellen Glanze der anderen primären Flächen auffallend ist. In dieser Hinsicht unterscheidet sich Thallium außerordentlich von den Sulfaten der wahren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium und vom schwefelsauren Ammonium.

Selbst wenn die primären Prismenflächen ganz groß waren, wie es häufig der Fall war, erschienen sie immer matt und verzerrt und weniger sicher hinsichtlich ihrer Reflexe. Die kleineren Flächen des Prismas  $p'\{130\}$  waren in ähnlicher Weise schlecht ausgebildet. Die Mittelwerte der Winkel stimmen aber ganz gut mit den aus den sehr genau bestimmten Grundwinkeln  $oq$  und  $co$  berechneten Werten; also ist die Lage der in Frage kommenden Flächen nicht mehr unsicher.

Das Makropinakoid  $a\{100\}$  wurde nie beobachtet.

Die Verlängerung parallel der Axe  $a$  wurde auch von v. Lang beobachtet, sowie auch die tafelförmige Entwicklung nach dem Brachypinakoid und der Diamantglanz der Flächen.

Spaltbarkeit. Die Untersuchung der Spaltungsrichtungen war sehr schwer, angesichts der sehr geringen Größe der Krystalle. Eine vollkommene Spaltbarkeit geht parallel der tafelförmigen Ebene der dünnen Platten, d. h. parallel dem Brachypinakoid  $b\{010\}$ . Eine zweite Spaltungsrichtung ist parallel der Basis  $c\{001\}$ ; diese Spaltbarkeit ist weniger vollkommen.

#### Volumen.

Specifisches Gewicht. Die folgenden vier Werte für das spezifische Gewicht bei  $20^\circ$ , mit Wasser bei  $4^\circ$  verglichen, sind nach der Pyknometermethode erhalten worden. Die Schwebemethode von Retgers ist hier unbrauchbar, weil die Krystalle ein viel höheres spezifisches Gewicht besitzen, als irgend eine Schwebeflüssigkeit. Tetrachlorkohlenstoff diente als Flüssigkeit im Pyknometer; sein spezifisches Gewicht wurde neu bestimmt. Das angewandte Gewicht des äußerst fein gepulverten und vorsichtigst getrockneten Salzes variierte von 7,4805 g bis 10,4913 g.

Spec. Gewicht von  $Tl_2SO_4$  bei  $20^\circ/4^\circ$ : 6,7585, 6,7646, 6,7517, 6,7545.

Der Wert 6,765, der höchste der einzelnen Werte, wurde als der wahrscheinlichste angenommen, da wegen der Möglichkeit von Einschlüssen (Luftblasen oder Hohlräume mit Mutterlauge) ein Fehler bei der Pyknometermethode immer in der Richtung der niedrigeren Werte liegt<sup>1)</sup>.

$$\text{Molekularvolumen: } \frac{M}{d} = \frac{500,5}{6,765} = 73,98.$$

Topische Axenverhältnisse:

$$\chi : \psi : \omega = 4,0820 : 3,9644 : 5,2299.$$

Sie sind für eine ähnliche pseudohexagonale Structur berechnet worden, wie bei den anderen Alkalisulfaten und Selenaten. Die Formeln sind in dieser Zeitschr. loc. cit. auch S. 384 gegeben worden.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 1905, 41, 384.

### Optische Eigenschaften.

Die Axenrichtungen der optischen Indicatrix sind: Axe  $a$  ist  $\gamma$ , Axe  $b$  ist  $\beta$  und Axe  $c$  ist  $\alpha$ .

Die erste Mittellinie ist die Axe  $a$  und zweite Mittellinie die Axe  $c$ ; also ist die optische Axenebene das Brachypinakoid  $b\{010\}$ . Diese Richtungen stimmen mit denjenigen überein, welche v. Lang angegeben hat, wenn man nur seine krystallographischen Axen in diejenigen des Verfs. transformiert.

Das Zeichen der Doppelbrechung ist positiv.

Brechungsexponenten. Nach zahlreichen fruchtlosen Versuchen wurden zwei Prismen erhalten, welche  $\alpha$  und  $\beta$  und resp.  $\beta$  und  $\gamma$  lieferten, durch vorsichtiges Schleifen auf dem Schneide- und Schleifgoniometer des Verfassers.

Die zwei Flächen jedes Prismas waren symmetrisch zu einer Axenebene des optischen Ellipsoids geschliffen; die Kante war parallel einer Axe desselben.

Die gewöhnliche Methode, nach welcher man die kreisförmige Schleifplatte aus fein geschliffenem Glase mit Öl schmierte, wurde ganz ungeeignet gefunden, indem dabei die geschliffenen Oberflächen undurchsichtig wurden; Ursache war wahrscheinlich die Sprödigkeit der Substanz. Man erhielt vortreffliche durchsichtige Flächen, wenn man den Schleiftisch bloß anhauchte, um eine dünne Schicht zahlreicher Wassertröpfchen darauf zu condensieren; das Schleifen ging alsdann leicht und schnell. Das Polieren ging auch in ganz glücklicher Weise, wenn man dieselbe Methode mit dem vertauschbaren polierten Glastische anwendete.

Die so erhaltenen Prismenflächen lieferten vortreffliche Signalbilder und die Spectra wurden ganz hell, wenn das Prisma auf dem Refractometer justiert wurde. Der Winkel jedes Prismas war nahe  $50^\circ$ , da ein Prisma von  $60^\circ$ , welches früher dargestellt wurde, keine Emergenz der gebrochenen Lichtstrahlen wegen des sehr großen Refractionsvermögens und der totalen inneren Reflexion erlaubte.

Die Resultate für  $\beta$  mit den zwei Prismen sind identisch bis auf eine Einheit in der vierten Decimale, so daß die in der Tabelle angegebenen Brechungsexponenten absolut zuverlässig sind. Die  $\gamma$ -Werte sind aber durch weitere Messungen mit drei natürlichen Prismen bestätigt worden, welche in zwei Fällen von einer vortrefflichen  $b$ -Fläche und einer schmäleren, aber besonders hellen  $q$ -Fläche und in dem dritten Falle von einer  $c$ -Fläche und einer  $q$ -Fläche gebildet waren. Solche Prismen liefern zwei Werte, einer davon ist  $\gamma$ , weil die lange Kantenrichtung diejenige der Axe  $a$  ist.

Die Brechungsexponenten des schwefelsauren Thalliums wurden hier zum ersten Male bestimmt; die Lichtbrechung ist außerordentlich hoch.

Brechungsexponenten von  $Tl_2SO_4$ .

$\alpha$ Schwingungen parallel der Axe $c$	$\beta$ Schwingungen parallel der Axe $b$	$\gamma$ Schwingungen parallel der Axe $a$
<i>Li</i> 1,8493	<i>Li</i> 1,8563	<i>Li</i> 1,8739
<i>C</i> 1,8509	<i>C</i> 1,8579	<i>C</i> 1,8755
<i>Na</i> 1,8600	<i>Na</i> 1,8674	<i>Na</i> 1,8853
<i>Tl</i> 1,8704	<i>Tl</i> 1,8778	<i>Tl</i> 1,8964
<i>F</i> 1,8859	<i>F</i> 1,8935	<i>F</i> 1,9126

Mittlerer Refraktionsindex für *Na*-Licht (Mittel von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ )  
= 1,8708.

Die folgende Formel repräsentiert den Wert des  $\beta$ -Exponenten für irgend eine Wellenlänge  $\lambda$  des Spectrums und für das Vacuum corrigiert, absolut bis zur grünen Thalliumlinie und jenseits derselben approximativ:

$$\beta = 1,8254 + \frac{1\,252\,828}{\lambda^2} + \frac{7\,606\,590\,000\,000}{\lambda^4} + \dots$$

Die  $\alpha$ -Exponenten liefert die Formel ebenfalls gleich gut, wenn man die Constante 1,8254 um 0,0072 vermindert, und die  $\gamma$ -Exponenten, wenn man die Constante um 0,0482 vergrößert.

Axenverhältnisse des optischen Ellipsoids.

Axen der Indicatrix:

$$a : b : c = \gamma : \beta : \alpha = 1,0097 : 1 : 0,9962.$$

Axen des optischen Velocitätsellipsoids:

$$c : b : a = 0,9904 : 1 : 1,0038.$$

Molekulare optische Constanten. Die Werte dieser Constanten sind wie folgt:

Axe der Indicatrix:	$a$	$b$	$c$
Spec. Refraction (Lorenz) $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ für Strahl <i>C</i>	0,0674	0,0665	0,0664
Molek. Refraction (Lorenz) $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ für Strahl <i>C</i>	33,76	33,27	33,08
Molek. Refraction (Gladstone) $\frac{n - 1}{d} M$ für Strahl <i>C</i>	64,74	63,47	62,95

Mittlere molekulare Refraction (Gladstone) für alle drei Axen 63,72.

Winkel der optischen Axen. Zwei Platten sind nach vieler Schwierigkeit erhalten worden, senkrecht zur ersten bzw. zweiten Mittellinie, durch Schleifen und Polieren auf der feuchten Glasscheibe des Schleifgoniometers, wie bei den Prismen beschrieben worden ist. Die optischen Axen waren unsichtbar in Luft durch die erste Platte und lagen wohl außerhalb des Gesichtsfeldes; es waren nur Ringteile symmetrisch zum

Centrum sichtbar, rechts und links an der Grenze des Gesichtsfeldes. In Bromnaphtalin wurden die Axenhyperbeln deutlich sichtbar; die folgenden Werte für den scheinbaren optischen Axenwinkel  $2H_a$  sind erhalten worden für drei Wellenlängen, welche allein scharfe Hyperbeln lieferten wegen der geringen Lichtmenge, welche eine so kleine Platte durchläßt.

Scheinbarer Winkel in Bromnaphtalin,  $2H_a$ .

Für C-Licht	77°50'
- Na-Licht	77 43
- TL- -	77 35

Die Platte parallel der zweiten Mittellinie wurde von einer guten natürlichen *c*-Fläche {001} und von einer zweiten Fläche gebildet, welche parallel dazu mit der feuchten Rollscheibe des Schleifgoniometers geschliffen und poliert wurde.

Keine Spur der optischen Interferenzfigur war in Luft sichtbar, und in Bromnaphtalin sah man nur Ringteile symmetrisch zum Centrum und keine Axen, welche außerhalb des Gesichtsfeldes blieben, selbst als man die Schnittplatte soweit wie möglich drehte. Die Ursache liegt darin, daß der mittlere Index (für Na 1,8708) des Krystalles beträchtlich höher als derjenige der Eintauchungsflüssigkeit (1,6657 für Na) ist.

Also kann man die gewöhnliche Methode für die Bestimmung des optischen Axenwinkels  $2V_a$ , nämlich die Messung von  $2H_a$  und  $2H_o$ , in Bromnaphtalin und Berechnung mit Hilfe der Formel:

$$\text{tang } V_a = \sin H_a / \sin H_o, \quad \text{nicht anwenden.}$$

Der Axenwinkel ist dessenungeachtet bestimmt worden aus den gemessenen Werten von  $2H_a$ , dem mittleren Brechungsexponenten  $\beta$  und dem Brechungsexponenten  $n$  von Bromnaphtalin nach der Formel:

$$\sin V_a = \frac{n}{\beta} \sin H_a.$$

Für das angewandte Bromnaphtalin, von Merck bezogen, wurden mittels eines kleinen hohlen Prismas von 60°, aus Glas hergestellt und mit genau ebenen Seitenfenstern, folgende Brechungsindices erhalten:

Brechungsexponenten des Bromnaphtalins.

Li 1,6554; C 1,6565; Na 1,6657; TL 1,6764; F 1,6895; G 1,7123.

Die Werte des wahren optischen Axenwinkels  $2V_a$  sind:

Wahrer optischer Axenwinkel von  $TL_2SO_4$ .

Für C-Licht	68°8'
- Na- -	68 4
- TL- -	68 0

Also ist der wahre Axenwinkel 8' größer für rotes C-Licht als für grünes Thalliumlicht.



### Selensaures Thallium $Tl_2SeO_4$ .

**Darstellung und Analyse.** Reines kohlensaures Thallium von Merck diente als Ausgangsmaterial. Es wurde allmählich in einem großen Volumen Wasser gelöst, welches hinreichend für vollkommene Auflösung bei der Siedetemperatur war, und alsdann mit geringem Überschuße von Selensäure, ebenfalls von Merck, versetzt.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit muß man die Lösung sehr verdünnt halten. Das Selenat ist etwas weniger löslich (2 g in 100 g Wasser) als das Carbonat (4 in 100) bei gewöhnlicher Temperatur.

Während des Abkühlens krystallisierten die nadelförmigen Krystalle aus; diese wurden wiederholt in destilliertem Wasser aufgelöst und umkrystallisiert, um Krystalle für die Messung zu bekommen.

Eine Analyse einer Probe der Krystalle gab die folgenden Resultate: 1,0181 g selensaures Thallium lieferte 1,2250 g von  $TlJ$  oder 74,19%  $Tl$ . Berechnet ist 74,04.

**Löslichkeit.** Zwei Bestimmungen für gewöhnliche und Siedetemperatur gaben die folgenden Resultate:

100 g Wasser bei 9,3° lösen	2,13 g selensaures Thallium,
100 g - - - 100° -	10,86 g - - - .

Selensaures Thallium ist also weniger löslich als das Sulfat; die Krystalle waren darum noch kleiner und der Habitus nadelförmig.

### Krystallographische Untersuchung.

**Krystallsystem:** Rhombisch holoëdrisch.

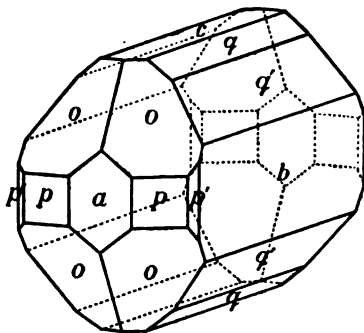
**Habitus:** Nadelförmig bis verlängert prismatisch. Die Flächen in der Prismenzone waren gleichmäßiger entwickelt als bei dem Sulfat, und die langen Prismen waren nur gelegentlich tafelförmig und dann entweder parallel  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$  oder  $q\{011\}$ .

**Axenverhältnis:**

$$a : b : c = 0,5551 : 1 : 0,7243.$$

**Beobachtete Formen:**  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $p'\{1\bar{1}0\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $q'\{0\bar{1}1\}$ ,  $o\{111\}$ .

Fig. 3.



**Die Krystallwinkel.** Die Resultate der Messungen mit elf Krystallen, aus fünf verschiedenen Krystallisationen ausgewählt, und die berechneten Werte gibt die folgende Tabelle.

## Winkeltabelle.

	Winkel:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$ap$	$= (100) : (110)$	1	—	29° 7'	29° 2'	5'
$pp'$	$= (110) : (130)$	—	—	—	29 59	—
$ap'$	$= (100) : (130)$	—	—	—	59 1	—
$p'b$	$= (130) : (010)$	1	—	30 54	30 59	5
$pb$	$= (110) : (010)$	2	60° 53'—60° 59'	60 56	60 58	2
$cq'''$	$= (001) : (012)$	—	—	—	19 55	—
$q'''q$	$= (012) : (011)$	—	—	—	16 0	—
$cq$	$= (001) : (011)$	39	35 46—36 4	35 56	35 55	1
$qq'$	$= (011) : (021)$	14	19 16—19 35	19 23	19 28	5
$q'q''$	$= (021) : (031)$	—	—	—	9 54	—
$q''b$	$= (031) : (010)$	—	—	—	24 43	—
$cq'$	$= (001) : (021)$	14	55 2—55 39	55 19	55 23	4
$q'b$	$= (021) : (010)$	18	34 27—34 55	34 41	34 37	4
$qb$	$= (011) : (010)$	24	53 53—54 13	54 4	54 5	1
$ao$	$= (100) : (111)$	37	43 18—43 35	43 26	43 25	1
$oq$	$= (111) : (011)$	44	46 20—46 50	46 35	*	—
$ao'$	$= (100) : (112)$	—	—	—	58 28	—
$o'q'''$	$= (112) : (012)$	—	—	—	31 32	—
$bo$	$= (010) : (111)$	40	66 0—66 21	66 12	66 13	1
$oo$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	18	47 21—47 42	47 35	47 34	1
$bo'$	$= (010) : (112)$	—	—	—	73 8	—
$o'o'$	$= (112) : (1\bar{1}2)$	—	—	—	33 44	—
$co'$	$= (001) : (112)$	—	—	—	36 44	—
$o'o$	$= (112) : (111)$	—	—	—	19 27	—
$co$	$= (001) : (111)$	37	56 3—56 22	56 11	*	—
$op$	$= (111) : (110)$	14	33 33—33 58	33 48	33 49	1
$oo$	$= (111) : (11\bar{1})$	17	67 23—67 45	67 37	67 38	1
$po$	$= (110) : (1\bar{1}1)$	—	—	—	63 56	—
$oq'$	$= (1\bar{1}1) : (0\bar{2}1)$	—	—	—	49 36	—
$q'p$	$= (0\bar{2}1) : (1\bar{1}0)$	—	—	—	66 28	—
$po'$	$= (110) : (1\bar{1}2)$	—	—	—	71 33	—
$o'q$	$= (1\bar{1}2) : (0\bar{1}1)$	—	—	—	34 59	—
$qp$	$= (0\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	—	—	—	73 28	—
$p'o$	$= (130) : (111)$	—	—	—	43 59	—
$oo'$	$= (111) : (1\bar{1}2)$	—	—	—	44 51	—
$o'q'$	$= (1\bar{1}2) : (0\bar{2}1)$	*	—	—	46 2	—
$oq'$	$= (111) : (0\bar{2}1)$	—	—	—	90 53	—
$q'p'$	$= (0\bar{2}1) : (1\bar{3}0)$	—	—	—	45 8	—

	Winkel:	Zahl der Messungen:	Grenzen:	Mittel beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
$\left\{ \begin{array}{l} p'o' \\ o'q \end{array} \right.$	$= (130) : (112)$	—	—	—	58° 48'	—
$\left\{ \begin{array}{l} o'q \\ qp' \end{array} \right.$	$= (112) : (0\bar{1}1)$	—	—	—	61 24	—
$\left\{ \begin{array}{l} qp' \\ p'o' \end{array} \right.$	$= (0\bar{1}1) : (1\bar{3}0)$	—	—	—	59 48	—

Gesamtzahl der Messungen: 320.

Fig. 3 auf S. 121 zeigt den vollkommensten der gemessenen Krystalle. Diese Ausbildungsweise erhält man beim Abkühlen von Lösungen, welche für gewöhnliche Temperatur nur wenig übersättigt sind. Die Prismenzone besteht aus Flächen der Formen  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $q'\{021\}$  und  $c\{001\}$ .

Die scharfen Enden bilden die Flächen der primären Pyramide  $o\{111\}$ , häufig sind gar keine anderen Endflächen anwesend. Abwechselnd ausgebildete Paare der  $o$ -Flächen bilden häufig die zwei Enden, so daß der Krystall einen scheinbaren hemimorphen Habitus erhält. Dessenungeachtet gehören die Krystalle der holoëdrischen Klasse des rhombischen Systems an und nicht den zwei Klassen von niedrigerer rhombischer Symmetrie. Die beiden anderen  $o$ -Flächen sind immer anwesend und der eigentümliche Habitus ist in der Regel von einer tafelförmigen Entwicklung parallel  $q\{011\}$  begleitet.

Eine vortreffliche ziemlich kleine Fläche des Makropinakoids  $a\{100\}$  zeigte der in der Figur dargestellte Krystall, ebenso zwei Flächen des primären Prismas  $p\{110\}$  und zwei schmalere Flächen des Prismas  $p'\{130\}$ .

Die Flächen der Krystalle besaßen ähnlichen Diamantglanz wie das Sulfat.

Spaltbarkeit. Diese ist ganz entsprechend dem Sulfat, namentlich parallel dem Brachypinakoid  $b\{010\}$  und der Basis  $c\{001\}$ .

#### Volumen.

Specifisches Gewicht. Vier Bestimmungen nach der Pyknometermethode gaben die folgenden Resultate:

Spec. Gewicht bei 20°/4°: 6,8745, 6,8669, 6,8716, 6,8723.

Etwas über 9 g der feinst gepulverten Krystalle wurden nach hinreichendem Trocknen bei jeder Bestimmung angewandt. Der höchste Wert 6,875 ist als das wahre spezifische Gewicht angenommen worden aus demselben Grunde, welcher bei dem Sulfat erörtert worden ist.

$$\text{Molekularvolumen: } \frac{M}{d} = \frac{547,3}{6,875} = 79,64.$$

Topische Axenverhältnisse. Diese sind wie folgt für eine pseudo-hexagonale Structur berechnet:

$$\chi : \psi : \omega = 4,1124 : 4,0763 : 5,3189.$$

### Optische Eigenschaften.

Die Orientierung der Axen des optischen Ellipsoids ist nicht dieselbe wie beim schwefelsauren Thallium, sondern wie folgt:

Die Axe  $\alpha$  ist parallel der krystallographischen Axe  $b$ ,

- -  $\beta$  - - - - -  $c$ ,  
 - -  $\gamma$  - - - - -  $a$ .

Erste Mittellinie des optischen Axenwinkels ist die krystallographische Axe  $b$ , zweite Mittellinie die Axe  $a$ . Also ist die optische Axenebene parallel zur Basis  $c\{001\}$ .

Der Charakter der Doppelbrechung ist ebenfalls verschieden, nämlich negativ.

**Brechungsexponenten.** Zwei complementäre Prismen von  $50^\circ$  wurden nach vielen Versuchen aus den äußerst kleinen Krystallen geschliffen, symmetrisch zu einer Axenebene des Ellipsoids und mit der Kante parallel einer Axe desselben; sie wurden mit der feuchten Glasscheibe des Schleifgoniometers wie beim Sulfate poliert. Ein Prisma gab direct  $\alpha$  und  $\beta$  und das zweite gab  $\beta$  und  $\gamma$ . Die zwei Wertereihen für  $\beta$  von beiden Prismen waren identisch; die folgende Tabelle enthält die Resultate für alle drei Brechungsexponenten.

#### Brechungsexponenten des selensauren Thalliums.

$\alpha$ Schwingungen parallel der Axe $b$	$\beta$ Schwingungen parallel der Axe $c$	$\gamma$ Schwingungen parallel der Axe $a$
<i>Li</i> 1,9334	<i>Li</i> 1,9426	<i>Li</i> 1,9476
<i>C</i> 1,9355	<i>C</i> 1,9450	<i>C</i> 1,9500
<i>Na</i> 1,9493	<i>Na</i> 1,9592	<i>Na</i> 1,9640
<i>Tl</i> 1,9635	<i>Tl</i> 1,9737	<i>Tl</i> 1,9782
<i>F</i> 1,9840	<i>F</i> 1,9942	<i>F</i> 1,9987

Mittlerer Brechungsexponent für *Na*-Licht (Mittel von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) = 1,9575.

Der mittlere Brechungsexponent  $\beta$  läßt sich für irgend eine Wellenlänge  $\lambda$  aus der folgenden Formel bis zur grünen Thalliumlinie des Spectrums absolut und approximativ für weitere Wellenlängen gegen das blaue Ende berechnen:

$$\beta = 1,8755 + \frac{3385487}{\lambda^2} - \frac{4646443000000}{\lambda^4} + \dots$$

Die  $\alpha$ -Exponenten und die  $\gamma$ -Werte erhält man nach derselben Formel, wenn man die Constante 1,8755 um 0,0099 vermindert bezw. um 0,0048 vergrößert.

**Axenverhältnisse des optischen Ellipsoids.**

Axen der Indicatrix:

$$a : b : c = \gamma : \alpha : \beta = 1,0075 : 1 : 1,0054.$$

Axen des optischen Velocitätsellipsoids:

$$c : a : b = 0,9925 : 1 : 0,9949.$$

**Molekulare optische Constanten.**

	Krystallographische Axe	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Spec. Refraction (Lorenz)	$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ für Strahl <i>C</i>	0,0703	0,0695	0,0700
Molek. Refraction (Lorenz)	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ für Strahl <i>C</i>	38,45	38,05	38,34
Mol. Refraction (Gladstone)	$\frac{(n - 1)M}{d}$ für Strahl <i>C</i>	75,63	74,47	75,23
Mittlere molekulare Refraction, Mittel aller drei Werte von $\frac{(n - 1)M}{d} = 75,11.$				

**Winkel der optischen Axen.** Durch einen besonders durchsichtigen und hinreichend großen tafelförmigen Krystall, senkrecht zur ersten Mittellinie und parallel dem Brachypinakoid  $b(010)$ , sah man in der Luft bloß einige gefärbte Ringe der optischen Interferenzfigur am Rande des Gesichtsfeldes an beiden Seiten, die Axenhyperbeln selbst aber nicht. In Bromnaphtalin sah man klar die optische Axenhyperbel mit ihren Ringen und Lemniscaten; die folgenden Messungen wurden für  $2H_a$  erhalten.

Für <i>C</i> -Licht	89° 0'
- <i>Na</i> - -	88 45
- <i>F</i> - -	88 20

Nach mehreren erfolglosen Versuchen wurde eine vortreffliche Schnittplatte senkrecht zur zweiten Mittellinie *a* erhalten. Sie zeigte die Interferenzfigur ganz gut, aber die Axenhyperbeln waren außerhalb des Gesichtsfeldes sogar in Bromnaphtalin oder Methylenjodid. Der wahre stumpfe Winkel  $2V_0$  ist  $107^\circ$  (wie unten gezeigt werden wird); also würde  $2H_0$  noch viel größer sein, weil der Mittelbrechungsexponent des Krystalles viel größer ist als derjenige der Eintauchungsflüssigkeit, also zu groß, als daß die Axen aus dem Krystalle heraustreten könnten. Deswegen wurde der wahre Winkel  $2V_a$  berechnet aus den gemessenen Werten für  $2H_a$  in Bromnaphtalin, aus dem besonders bestimmten Brechungsexponenten *n* jener Flüssigkeit und aus dem Brechungsexponenten  $\beta$  des Krystalles nach folgender Formel:

$$\sin V_a = \frac{n}{\beta} \sin H_a.$$

Die so erhaltenen Werte für  $2V_a$  sind wie folgt:

## Wahrer Winkel der optischen Axen des selensauren Thalliums.

Für C-Licht	73° 48'
- Na- -	72 58
- F- -	72 22

## Erörterung der Resultate.

Löslichkeit. Einen Vergleich der Löslichkeit in Wasser der zehn Salze der Reihe ermöglicht folgende Tabelle, welche das Gewicht in Grammen enthält, welches von 100 g Wasser bei 12° gelöst wird.

## Löslichkeit in Wasser bei 12°.

$K_2SO_4$	40,0	$K_2SeO_4$	115,0
$Rb_2SO_4$	42,0	$Rb_2SeO_4$	159,0
$Cs_2SO_4$	160,0	$Cs_2SeO_4$	245,0
$(NH_4)_2SO_4$	74,0	$(NH_4)_2SeO_4$	122,0
$Tl_2SO_4$	4,3	$Tl_2SeO_4$	2,4

Die Thalliumsalze sind also am wenigsten löslich; die Regel, nach welcher das Selenat mehr löslich als das Sulfat ist, gilt nicht im Falle des selensauren Thalliums. Dieses deutet auf eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Thallium einerseits und den Alkalimetallen und Ammonium andererseits.

Goniometrische Morphologie. Die Flächenwinkel des schwefelsauren und selensauren Thalliums werden in der nächsten Tabelle verglichen mit den analogen Winkeln der Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium und denjenigen für schwefelsaures Ammonium. Ammoniumselenat ist nicht vergleichbar wegen seines verschiedenen monosymmetrischen Krystallsystems.

Die Winkel sind ganz ähnlich denjenigen der anderen Salze der Reihe; die Thalliumsalze gehören also auch in dieselbe isomorphe Reihe, wenn man dem Ausdrucke »Isomorphismus« die umfassende Bedeutung zuschreibt, welche solche relativ sehr geringe Winkeländerungen erlaubt, welche das vom Verfasser entdeckte Gesetz betreffs die Ersetzung irgend eines Metalles derselben Familiengruppe durch ein anderes begleiten. Die Winkeländerungen, welche die Ersetzung von Kalium durch Thallium in dem Sulfate und Selenate begleiten, sind beträchtlich größer als diejenigen, welche durch die Ersetzung von Kalium durch Rubidium, Cäsium oder (im Falle des Sulfats) Ammonium hervorgebracht werden.

Die durchschnittliche Differenz zwischen den Winkeln der verschiedenen Salze, d. h. das arithmetische Mittel aller Winkeldifferenzen für zwei bestimmte Salzpaare, enthält eine weitere Tabelle, welche auf die Winkeltabelle folgt und auch die maximale Veränderung für jeden Fall angibt.

Vergleichungstabelle der Flächenwinkel.

Winkel	$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$Cs_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$Tl_2SO_4$	$K_2SeO_4$	$Rb_2SeO_4$	$Cs_2SeO_4$	$Tl_2SeO_4$
$\{ap\} = (400):(410)$	39048'	39047'	39044'	39044'	39044'	35049'	29043'	39041'	39041'
$\{p'p'\} = (440):(480)$	30 0	30 0	30 0	30 0	30 0	30 0	30 0	30 0	30 0
$\{p'b\} = (430):(410)$	30 42	30 43	30 46	30 86	30 58	30 44	30 47	30 49	30 59
$\{c'q'''\} = (004):(012)$	20 24	20 34	20 38	20 6	20 7	20 6	20 46	20 32	19 55
$\{q''q'''\} = (012):(044)$	46 13	46 48	46 34	46 6	46 7	46 6	46 44	46 13	46 0
$\{c'q'\} = (004):(044)$	36 84	36 49	36 59	36 12	36 44	36 42	36 27	36 36	35 55
$\{q'q''\} = (011):(034)$	49 37	49 36	49 36	49 38	49 38	49 38	49 37	49 36	49 38
$\{q'q'''\} = (024):(034)$	9 47	9 45	9 42	9 54	9 50	9 51	9 49	9 47	9 54
$\{q''b\} = (034):(040)$	24 42	24 0	23 53	24 39	24 38	24 39	24 47	24 44	24 43
$\{q'b\} = (024):(010)$	33 59	33 45	33 85	34 30	34 18	34 20	34 6	33 58	34 37
$\{ao\} = (400):(444)$	43 52	43 41	43 84	43 39	43 42	44 9	43 54	43 43	43 35
$\{o'q\} = (444):(044)$	46 8	46 19	46 39	46 34	46 47	45 51	46 9	46 47	46 35
$\{ao'o'\} = (100):(412)$	58 44	58 34	58 49	58 37	58 44	59 8	58 45	58 35	58 38
$\{o'o'\} = (412):(412)$	62 82	62 58	62 92	62 46	63 32	61 54	62 30	62 50	62 4
$\{bo\} = (040):(414)$	65 37	65 33	65 32	65 56	66 7	65 43	65 43	65 40	66 13
$\{oo\} = (414):(414)$	48 46	48 54	48 56	48 8	47 46	48 34	48 36	48 40	47 34
$\{bo'o'\} = (040):(412)$	72 42	72 37	72 33	72 56	73 0	72 54	72 47	72 43	73 8
$\{o'o'\} = (412):(412)$	34 36	34 46	34 54	34 8	34 0	34 18	34 26	34 34	33 44
$\{c'o'\} = (004):(412)$	36 44	37 0	37 13	36 42	37 2	36 34	36 44	36 52	36 44
$\{o'o'\} = (412):(414)$	49 37	49 26	49 25	49 37	49 26	49 38	49 27	49 36	49 27
$\{c'o'\} = (004):(414)$	56 44	56 36	56 38	56 9	56 38	55 49	56 8	56 48	56 14
$\{o'o''\} = (414):(332)$	9 45	9 42	9 40	9 46	9 42	9 49	9 46	9 44	9 45
$\{o'o'p\} = (332):(410)$	24 4	23 52	23 42	24 5	23 50	24 22	24 6	23 58	24 4
$\{op\} = (414):(410)$	33 49	33 34	33 32	33 51	33 32	34 11	33 52	33 42	33 49
$\{p'o\} = (410):(414)$	65 8	65 2	64 54	64 34	63 52	65 47	65 4	64 55	63 56
$\{o'o'q\} = (414):(034)$	49 42	49 32	49 30	49 34	49 47	48 57	49 48	49 30	49 36
$\{q'p\} = (024):(410)$	65 40	65 36	65 36	66 5	66 34	65 46	65 46	65 45	66 38
$\{p'o'\} = (410):(412)$	72 23	72 15	72 7	71 58	71 27	72 34	72 19	72 42	74 32
$\{o'o'q\} = (412):(044)$	34 50	35 4	35 15	34 53	35 14	34 34	34 49	34 58	34 59
$\{qp\} = (044):(410)$	72 47	72 44	72 38	73 9	73 19	72 55	72 52	72 50	73 28
$\{p'o\} = (430):(414)$	43 59	43 49	43 40	44 0	43 47	44 44	44 4	43 54	43 59
$\{o'o'\} = (414):(412)$	45 47	45 55	46 4	45 46	45 3	45 33	45 39	45 43	44 51
$\{o'o'q'\} = (412):(034)$	46 4	46 12	46 20	46 4	46 16	45 46	45 59	46 6	46 2
$\{q'p'\} = (024):(430)$	44 43	44 4	43 59	44 48	44 54	44 27	44 34	44 47	45 8
$\{p'o'q\} = (430):(412)$	58 48	58 35	58 25	58 50	58 32	59 6	58 54	58 42	58 48
$\{o'o'q\} = (412):(044)$	62 42	62 36	62 53	61 43	61 54	61 36	62 4	62 16	61 24
$\{qp'\} = (044):(430)$	59 0	58 49	58 42	59 27	59 33	59 18	59 8	59 2	59 48

## Durchschnittliche und maximale Winkelveränderungen.

Salze verglichen:	Für Ersetzung von:	Durchschnittl. Veränderung:	Maximale Veränder.:
$K_2SO_4$ und $Rb_2SO_4$	$K$ in $K_2SO_4$ durch Rubidium	0° 9'	0° 24'
$K_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$	- - Ammonium	0 14	0 37
$K_2SO_4$ und $Cs_2SO_4$	- - Cäsium	0 16	0 44
$K_2SO_4$ und $Tl_2SO_4$	- - Thallium	0 26	0 76
$(NH_4)_2SO_4$ und $Tl_2SO_4$	$NH_4$ in $(NH_4)_2SO_4$ durch Thallium	0 14	0 39
$Rb_2SO_4$ und $Tl_2SO_4$	$Rb$ in $Rb_2SO_4$ durch Thallium	0 25	0 70
$Cs_2SO_4$ und $Tl_2SO_4$	$Cs$ in $Cs_2SO_4$ durch Thallium	0 27	0 62
$Rb_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$	$Rb$ in $Rb_2SO_4$ durch Ammonium	0 20	0 53
$Cs_2SO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$	$Cs$ in $Cs_2SO_4$ durch Ammonium	0 25	0 70
$K_2SeO_4$ und $Rb_2SeO_4$	$K$ in $K_2SeO_4$ durch Rubidium	0 14	0 36
$K_2SeO_4$ und $Cs_2SeO_4$	- - Cäsium	0 17	0 56
$K_2SeO_4$ und $Tl_2SeO_4$	- - Thallium	0 27	0 84
$Rb_2SeO_4$ und $Tl_2SeO_4$	$Rb$ in $Rb_2SeO_4$ durch Thallium	0 26	0 65
$Cs_2SeO_4$ und $Tl_2SeO_4$	$Cs$ in $Cs_2SeO_4$ durch Thallium	0 27	0 66

Es wird klar aus dieser Tabelle hervorgehen, daß die durchschnittlichen und die maximalen Veränderungen anderthalbmal so groß sind, wenn Thallium für Kalium eintritt, als wenn Kalium durch Cäsium entweder in dem Sulfate oder in dem Selenate ersetzt wird; die Ersetzungswerte des Thalliums ferner sind dreimal so groß in der Sulfatreihe und zweiundeinhalbmal in der Selenatreihe, als wenn Kalium von Rubidium ersetzt wird. Sie sind auch zweimal so groß, wenn Kalium durch Thallium in dem Sulfate ersetzt wird, als wenn Ammonium für Kalium eintritt. Kurz, die von der Einführung des Thalliums hervorgebrachten Veränderungen sind beinahe zweimal so groß als die maximalen Veränderungen, welche durch Vertauschung der eigentlichen Alkalimetalle unter sich in den Salzen der Reihe hervorgerufen werden.

Die wirklichen durchschnittlichen Beträge der Winkeländerung für die Ersetzung von Kalium durch Cäsium und durch Thallium sind 16' und resp. 26' bei der Sulfatreihe und 17' und 27' bei der Selenatreihe. Da die Atomgewichte von Cäsium und Thallium 134,9 und resp. 202,6 sind, so findet man, wenn man die Veränderung für ein Metall vom Atomgewichte 202,6 berechnet, indem man annimmt, daß ein Metall vom Atomgewichte 134,9 eine Veränderung von 16' oder 17' hervorbringt, die Werte 25' und resp. 26', welche nur 4' von den beobachteten Beträgen der Winkelveränderung für die Einführung von Thallium in Kaliumsulfat oder Selenat anstatt des Kaliums abweicht. Die durchschnittliche Winkeländerung für die Einführung des Thalliums steht also im Verhältnisse zu seinem Atomgewichte, aber es ist wichtig zu beobachten, daß die Richtungen der einzelnen



Veränderungen unregelmäßig sind, d. h. ihre Zeichen sind nicht immer dieselben wie diejenigen der regelmäßig nach dem Atomgewichte fortschreitenden Veränderungen von ähnlichem Zeichen, welche die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium oder durch Cäsium begleiten. Es ist diese Tatsache dadurch bewirkt, daß die durchschnittlichen Veränderungen bei der Einführung des Thalliums entweder in ein Kaliumsalz, in ein Rubidiumsals oder in ein Cäsiumsalz ungefähr die gleichen sind.

Die Winkeldifferenz zwischen dem Sulfate und dem Selenate des Thalliums ist verhältnismäßig gering, was auch für die analogen Kalium, Rubidium oder Cäsium enthaltenden Salze der beiden Säuren gilt. Die durchschnittliche Winkeländerung, wenn Schwefel in Thalliumsulfat von Selen ersetzt wird, ist  $44'$ , und die maximale Veränderung ist  $30'$ .

Weiter ist die durchschnittliche Winkeländerung für die Ersetzung des Ammoniums durch Thallium nur  $44'$ , während für die Ersetzung von Kalium, Rubidium oder Cäsium durch Thallium sie zweimal so groß ist.

Was diese Winkeländerungen betrifft, so ist es interessant, an eine Angabe von Muthmann vom Jahre 1894 hier zu erinnern <sup>1)</sup>, als Verfasser mit der Arbeit über die Alkalisulfate beschäftigt war, eine Tatsache, welche Herrn Dr. Muthmann bekannt war. Sie lautet: »Wenn Herr Tutton das Rubidiumsulfat mit dem Thalliumsulfat vergleichen wird, so wird er höchstwahrscheinlich eine außerordentliche Winkelähnlichkeit der beiden Körper constatieren können, die ihre Erklärung findet in dem geringen Unterschiede der Volumina, mit denen die Atome beider Elemente in die Verbindung eintreten.« Während dieses in der Tat nicht streng der Fall ist (mit der Ausnahme, daß die ganzen in Betracht kommenden Differenzen äußerst gering sind) und während schwefelsaures Thallium mehr dem Ammoniumsalze ähnlich ist, was die Winkelgrößen betrifft, so wird doch später gezeigt werden, daß alle drei Salze, die Sulfate von Ammonium, Rubidium und Thallium, sowie auch die Selenate der beiden letzteren, beinahe identisch sind was ihre Structurdimensionen im Raume betrifft, welche von gewissen, die Axenverhältnisse bestimmenden Grundwinkeln, sowie auch von dem Molekularvolumen abhängen.

Es muß aber klar ausgesprochen werden, daß nur in den Fällen der Ersetzung von Kalium durch Rubidium und durch Cäsium die Veränderungen der Flächenwinkel in derselben Richtung vorkommen, in Übereinstimmung mit einem regelmäßigen Gesetze, welches das Hauptresultat der Arbeit des Verfassers bildet, nämlich, daß die Veränderungen der Flächenwinkel eine Function des Atomgewichtes der vertauschten, streng analogen Metalle sind. Es sind ausschließlich nur die drei homologen Glieder derselben Familiengruppe der wahren Alkalimetalle,

1) Diese Zeitschr. 1894, 22, 547.

Kalium, Rubidium und Cäsium und solche einander nahe stehende Elemente einer und derselben Familiengruppe in den Fällen von anderen Salzreihen, welche dieses interessante Gesetz befolgen. Die Winkeländerungen werden, wenn Ammonium und Thallium die eintretenden Basen sind, unregelmäßig, d. h. bald nach derselben Richtung und bald nach der anderen Richtung, als wenn Rubidium oder Cäsium gegen Kalium vertauscht wird.

Die Strukturconstanten. In der nächsten Tabelle werden die Dichtigkeiten, Molekularvolumina, krystallographischen Axenverhältnisse und topischen Axenverhältnisse der beiden Thallium enthaltenden Salze mit denjenigen der anderen Salze der Reihe verglichen.

Vergleichungstabelle der Strukturconstanten.

Salz:	Sp. Gew. bei 20°/40	Mole- kularge- wicht:	Mole- kular- volum:	Axenverhältnisse $a : b : c$	Topische Axenverhältnisse $\chi : \psi : \omega$
$K_2SO_4$	2,666	173,04	64,91	0,5727:1:0,7418	3,8810:3,8574:4,9964
$Rb_2SO_4$	3,615	265,14	73,34	0,5723:1:0,7485	4,0304:4,0039:5,2366
$Cs_2SO_4$	4,246	359,14	84,58	0,5712:1:0,7531	4,2187:4,1849:5,5175
$Tl_2SO_4$	6,765	500,50	73,98	0,5555:1:0,7328	4,0820:3,9644:5,2299
$(NH_4)_2SO_4$	1,772	131,20	74,04	0,5635:1:0,7319	4,0792:4,0051:5,2020
$K_2SeO_4$	3,067	219,82	71,67	0,5731:1:0,7319	4,0291:4,0068:5,1171
$Rb_2SeO_4$	3,902	311,92	79,94	0,5708:1:0,7386	4,1672:4,1315:5,3461
$Cs_2SeO_4$	4,456	405,92	91,09	0,5700:1:0,7424	4,3457:4,3040:5,6058
$Tl_2SeO_4$	6,875	547,30	79,61	0,5551:1:0,7243	4,1124:4,0763:5,3189
$(NH_4)_2SeO_4$	2,194	177,98	81,12	Vgl. Anmerk.	4,5939:4,2968:5,1506 <sup>1)</sup>

Eine Betrachtung dieser Tabelle macht die folgenden Tatsachen offenbar:

Die Axenverhältnisse der beiden Thalliumsalze sind etwas niedriger als diejenigen der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze, doch sind sie außerordentlich nahe an denselben, wenn man sich an die chemische Verschiedenheit des Thalliums von den drei wahren Alkalimetallen erinnert. Denn Thallium gehört zu einer ganz anderen Familiengruppe des periodischen Systems. Außerdem liegen die Axenverhältnisse des Thalliumsalzes noch näher an denjenigen des Ammoniumsalzes in dem einzigen streng analogen Falle, demjenigen der Sulfatreihe. Man kann daher mit Recht sagen, wie im Falle der Flächenwinkel, daß die Axenverhältnisse derartige sind, daß man Thalliumsulfat und Selenat in dieselbe isomorphe

<sup>1)</sup> Die topischen Axenverhältnisse des monosymmetrischen Ammoniumselenates sind für eine ähnliche pseudohexagonale Structur wie diejenige der neun rhombischen Salze berechnet worden. Eine solche Structur ist auffallend bemerkbar, was die Prismenzone betrifft, denn die Prismenflächenwinkel sind  $59^{\circ} 88'$  und  $300^{\circ} 0'$ , und in der Tat ist die Prismenzone dieser monosymmetrischen Krystalle sehr ähnlich der wohlbekannten Prismenzone jener rhombischen Salze.

rhombische Reihe wie die Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammoniumsulfat einschließen kann, selbstverständlich aber, wenn man das Wort »Isomorphismus« in dem Sinne versteht, welches auf S. 126 definiert worden ist.

Die auffallendste von der Tabelle angedeutete Tatsache ist aber, daß die Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse der Thalliumsalze beinahe identisch mit denjenigen der Rubidiumsalze sind und auch mit denjenigen der Ammoniumsalze (vollkommen was das Sulfat betrifft und so weit als das monosymmetrische Ammoniumselenat vergleichbar ist). Es scheint also, als wenn Thallium in Rücksicht auf die Structur eine Stellung in der Reihe einnimmt, welche nicht weit von derjenigen des Rubidiums ist, wie es auch bei dem Ammonium der Fall ist. Diese Tatsache ist in doppeltem Sinne wichtig.

Erstens beweist sie, daß das Gesetz des regelmäßigen Fortschreitens, betreffend die sämtlichen Krystalleigenschaften, der morphologischen, optischen, thermischen und physikalischen im allgemeinen, nach dem Atomgewichte der vertauschbaren Elemente, so wie es hier für die Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium gefunden worden ist, nur bei streng homologen isomorphen Salzen gilt, solchen wie diejenigen der drei eben genannten Metalle, welche ausschließlich derselben Familiengruppe des periodischen Systems angehören. Anderenfalls würden die Thalliumsalze höhere Molekularvolumina und größere topische Axenverhältnisse als die Cäsiumsalze zeigen, weil das Atomgewicht des Thalliums so viel höher ist.

Zweitens, da das Gesetz des Fortschreitens nach dem Atomgewichte nicht mehr gilt, weil Thallium nicht der Alkalifamiliengruppe angehört, aber doppelte Beziehungen zu der Alkali- und der Bleigruppe aufweist, so sind die Veränderungen von einem weniger regelmäßigen Charakter, d. h. die Structurdimensionen der Thalliumsalze zeigen keine Beziehung zum Atomgewichte des Metalles, sondern nur solche, welche die Krystalle innerhalb der Definition des Verfassers von Isomorphismus bringen, und zwar in der Weise, daß sie ungefähr in die Mitte der Reihe in dieser Hinsicht fallen, wie auch schon die Ammoniumsalze. Es ist aber kaum denkbar, daß das zweiundeinhalbmals schwerere Atom des Thalliums in die Structur eintreten kann ohne mehr Raum einzunehmen als das leichtere Atom des Rubidiums; und die Tatsache, daß keine bemerkbare Veränderung der Structurdimensionen vorkommt, scheint die schon ausgedrückte Meinung<sup>1)</sup> des Verfassers weiter zu bestätigen, bei der Erörterung des noch mehr auffallenden Falles der Einführung der fünf Atome der Ammoniumgruppe  $NH_4$  anstatt des einen Atomes des Rubidiums, daß nämlich die Anordnung der

1) Diese Zeitschr. 1904, 88, 602.

Bestandteile der Materie, der Atome oder ihrer Einflußsphären, nicht eine absolut dichte ist; sondern daß es intermolekularen und interatomischen Zwischenraum gibt, welcher den erforderlichen Raum für solche Einführung von hinzugefügter Materie liefert.

Es gibt noch eine mögliche Alternative, nämlich, daß die Thallium- und Ammoniumsalze nicht streng isomorph mit denjenigen von Kalium, Rubidium und Cäsium sind, und daß folglich die Molekularvolumina und die topischen Axenverhältnisse nicht streng vergleichbar sind. Diese Ansicht ist aber ganz der Gesamtheit der Tatsachen entgegengesetzt und wird entscheidend durch die interessanten und wichtigen Resultate von Barker<sup>1)</sup> beseitigt und völlig widerlegt, welche er bei seinen Untersuchungen über das regelmäßige Wachstum von löslichen Salzen auf einander gefunden hat.

Barker hat bewiesen, daß die Perchlorate von Rubidium, Ammonium und Thallium beinahe identische Molekularvolumina und topische Axenverhältnisse besitzen, ähnlich den analogen Permanganaten, welche 1894 von Muthmann<sup>2)</sup> untersucht worden sind, und auch ähnlich den vom Verfasser in demselben Jahre untersuchten Sulfaten und Selenaten; und er findet auch, daß nur solche Substanzen die Fähigkeit zeigen parallele Krystallüberwachungen zu bilden, welche ähnliche Molekularvolumina und topische Axenverhältnisse besitzen. Ein schönes und interessantes Beispiel ist dasjenige der kleinen parallelen Überwachungskrystalle von Natriumnitrat, welche leicht sich über eine Spaltungsfläche von Kalkspat bilden, weil diese beiden Substanzen beinahe identische rhomboëdrische Krystallformen, Molekularvolumina und topische Axenverhältnisse haben.

Es ist schwer zu verstehen, wie die Bildung solcher paralleler Überwachungen durch die Ähnlichkeit dieser Constanten begünstigt sein sollte, wenn diese Constanten nicht streng vergleichbar sind; denn es ist gerade ihre Congruenz und daher absolute Vergleichbarkeit, d. h. die Gleichheit der absoluten Längen zwischen den Molekularcentren im Falle der topischen Axen, welche das Überwachsen der einen Substanz auf die andere verursacht.

Verfasser hat auch gezeigt<sup>3)</sup>, daß Rubidium- und Ammoniumselenat sehr leicht zusammenkrystallisieren und große und sehr vollkommene Mischkrystalle bilden, und daß diese mehr als 60 % des letzteren Salzes enthalten können, obgleich die gewöhnliche Krystallform des dimorphen Ammoniumselenates monosymmetrisch ist. Diese Tatsache ist wahrscheinlich von der Annäherung an Identität der Structurdimensionen der Rubidium- und Ammoniumsalze bewirkt, welche durch die große Approximation der Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse angedeutet wird; z. B.

1) Journ. Chem. Soc. 1906, 89, 1120.

2) Diese Zeitschr. loc. cit.

3) Diese Zeitschr. 1906, 42, 532.

derjenigen von rhombischem Ammonium- und Rubidiumsulfat. Wenn man rhombische Krystalle des reinen Ammoniumselenates isolieren könnte, ist es wahrscheinlich, daß man ihre Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse näher an denjenigen des Rubidiumselenates finden würde, als es die Werte für die monosymmetrische Varietät sind, welche in der Tabelle angegeben werden. Große Verschiedenheit dieser Constanten ist unzweideutig ungünstig für die Bildung von Mischkrystallen, während nahe Approximation höchst günstig ist.

Wulff<sup>1)</sup> hat in demselben Bande dieser Zeitschrift auch die ähnlichen Tatsachen gezeigt, daß unter den drei Salzen  $K_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  und  $Cs_2SO_4$  das erste und das dritte gar keine Mischkrystalle bilden, indem die Differenz im Molekularvolumen 49,67 ist; während Ammonium- und Kaliumsulfat, welche nur um 9,43 abweichen, und Ammonium- und Cäsiumsulfat, welche um 40,54 differieren, Mischkrystalle bilden, obgleich diese nicht häufig durchsichtig sind, weil die Volumendifferenz noch beträchtlich ist. Entgegengesetzt erhielt er sehr leicht große und schön durchsichtige, homogene Mischkrystalle von Ammonium- und Rubidiumsulfat, deren Molekularvolumina nur um 0,7 verschieden sind.

Goßner<sup>2)</sup> hat in der letzten Zeit gezeigt, daß Mischkrystalle aller Wahrscheinlichkeit nach wahre homogene Strukturen und nicht bloß mechanische Mischungen sind, ein Resultat, welches auch von den optischen Messungen von Wulff angedeutet worden war, und daß man es jetzt als eine wohl begründete Tatsache annehmen kann, daß nur jene Glieder von isomorphen Reihen Mischkrystalle bilden können, welche ziemlich nahe liegende Molekularvolumina besitzen. Er erklärt diese Tatsache aus der Voraussetzung, daß die Krystallisationskraft wirkliche genaue Gleichheit der Molekularvolumina hervorbringt, indem der eine Bestandteil im Laufe des Zusammenkrystallisierens sich zusammenzieht, während der andere sich ausdehnt, und daß der Betrag solcher Volumveränderung nur von derselben Ordnung ist wie diejenige, welche in der Tat experimentell von dem Verfasser (Tutton) beobachtet worden ist<sup>3)</sup> bei der thermischen Ausdehnung der Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium.

Ob diese die wahre Erklärung ist, oder ob es bloß eine Frage mechanischer Congruenz der Structurdimensionen (der topischen Axenverhältnisse) innerhalb gewisser enger Grenzen sei, absolut sicher ist es, daß nahe Übereinstimmung von Molekularvolumen und Congruenz der topischen Axen die günstigen Bedingungen für die Bildung von Mischkrystallen und von parallelen Krystallüberwachungen sind. Außerdem ist es höchst wahrscheinlich, daß diese beiden auch die Bedingungen für die interessante Wirkung der

1) Diese Zeitschr. 1906, 42, 558.

2) Ebenda 1907, 43, 430.

3) Ebenda 1899, 31, 426.

Übertragung von Krystallkeimen durch die Luft auf metastabile übersättigte Lösungen sind. Denn es ist jetzt wohl bekannt, was klar von Ostwald<sup>1)</sup> ausgesprochen wird, daß diese Kryställchen in der Luft, welche die Krystallisation von metastabilen Lösungen hervorbringen, entweder aus derselben Substanz wie die gelöste bestehen oder streng isomorph und isostructural damit sein müssen. Dieselbe Substanz hat natürlich dieselben Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse, und Barker hat jetzt bewiesen, daß diese auch die Bedingungen sind für Isostructuralität, wie sie bei parallelen Überwachungen erwiesen wird.

Diese sämtlichen von vier unabhängigen Beobachtern bestätigten Tatsachen vereinigen sich, um anzudeuten, daß die Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse von Rubidium-, Ammonium- und Thalliumsalzen im strengsten Sinne mit einander vergleichbar sind, und folglich, daß die Raumdimensionen ihrer Structureinheiten, die molekularen Einheitsparallelpipeda der Raumgitter, beinahe identisch sind.

Es war während der interessanten schon erwähnten Untersuchungen im Jahre 1894, daß Muthmann die Benennung »topische Axenverhältnisse« für die Structurdimensionen vorschlug, von τόπος, der Raum. Ein solcher Ausdruck für die Structurdimensionen der Krystalle wurde aber von dem Verfasser in derselben Zeit ganz unabhängig angewandt unter dem Namen »Distance ratios« (Entfernungsverhältnisse der molekularen Centren oder Schwerpunkte), und die sie repräsentierenden Formeln waren identisch. Die Mitteilung mit den Resultaten des Verfassers ist in demselben Jahre (1894) ausgegeben worden<sup>2)</sup>, so daß in diesem Falle, wie bei so vielen neuen Ideen in der Wissenschaft, dieser Fortschritt von zwei unabhängigen Arbeitern gemacht wurde. Die theoretische Idee selbst hatte gleichzeitig auch Herr Prof. Becke in Prag, aber Muthmann und der Verfasser wandten sie an und zeigten ihre praktische Nützlichkeit. Um der Gleichförmigkeit willen adoptierte Verfasser die Benennung Muthmanns, »topische Axenverhältnisse«, obgleich die Verhältnisse in der Tat die relativen Entfernungen der Schwerpunkte angrenzender Structureinheiten (die chemischen Moleküle in allen von dem Verfasser untersuchten Fällen) längs der Richtungen der krystallographischen Axen repräsentieren und nicht die wirklichen Dimensionen der Moleküle selbst. Denn wir wissen noch nicht die Beziehungen des freien Raumes zur wirklichen Materie (Stoff) in der Einheitszelle oder dem elementaren Parallelepipedon des Raumgitters, welche jedem Moleküle entsprechen.

Diese Frage des Entstehens der »topischen Axenverhältnisse« ist heute von Wichtigkeit, denn ihre Anwendung auf die Structurbeziehungen von innig

1) Lehrbuch der allgemeinen Chemie 2, Teil 2, S. 783.

2) Journ. Chem. Soc. 1894, 65, 628; auch diese Zeitschr. 1895, 24, 1.

verbundenen Gliedern isomorpher Reihen, für welchen Zweck sie ganz genügen, hat sich so lehrreich bewiesen, daß die Idee in der letzten Zeit von Pope und Barlow<sup>1)</sup> weiter geführt worden ist in einem Versuche, die Structur von unähnlichen Substanzen zu verbinden.

Der wesentliche Teil ihres Begriffes, so weit als der Verfasser ihn versteht, ist, daß das chemische Molekül als eine Anzahl oder Sammlung von dicht gepackten (in Contact befindlichen) Sphären betrachtet wird, welche den Einflußsphären der atomistischen Bestandteile entsprechen und dieselben repräsentieren; daß das Volumen jeder Sphäre approximativ proportional der Valenz des Atomes ist, welche sie repräsentiert; und daß man die Summe der Valenzen der anwesenden Atome in dem Molekül für das Molekularvolumen einsetzen kann, welche Summe das »Valenzvolumen« von ihnen genannt wird. Durch den Gebrauch des Valenzvolumens anstatt des Molekularvolumens in den Formeln von Muthmann und Tutton für die Berechnung der topischen Axenverhältnisse gelangen Pope und Barlow zu neuen Verhältnissen, welche sie »Äquivalenzparameter« nennen. Durch Gebrauch dieser Äquivalenzparameter haben sie die krystallinische Structur gewisser morphotropischer Substanzen und anderer weniger innig verbundener Substanzen erklärt.

Der Verfasser hofft, weitere Entwicklungen dieser interessanten Theorie zu sehen, aber unterdessen wird es notwendig, ein Wort zu sagen über eine irreleitende Angabe in der Mitteilung von Pope und Barlow, welche lautet (S. 1680): »The topic axial ratios have no signification which assists in the detection of relationships between crystalline form and molecular constitution, and it is for this reason that their study has hitherto afforded no information on the subject which could not have been equally well derived from the consideration of the ordinary axial ratios.«

Nun ist es in umfangreicher Weise in den früheren Mitteilungen des Verfassers bewiesen worden und wird es besonders klar aus dieser Mitteilung selbst hervorgehen, daß innerhalb einer isomorphen Reihe, wie der gegenwärtig betrachteten und auch der monosymmetrischen Reihe von Doppelsalzen, die Lehre von den topischen Axenverhältnissen von ausgezeichnete Wichtigkeit ist, was die Structurbeziehungen der verschiedenen Glieder der Reihe betrifft.

Es ist besonders wichtig, daß diese topischen Axenverhältnisse in dieselbe Linie mit den sämtlichen anderen Eigenschaften fallen, indem sie zeigen, daß das Gesetz von dem Fortschreiten nach dem Atomgewichte der sich vertauschenden Glieder derselben Familiengruppe der Elemente, welche die isomorphe Salzreihe erzeugen, auch für die Structureigenschaften gilt. Die gewöhnlichen krystallographischen Axenverhältnisse zeigen diese Structur-

1) Journ. Chem. Soc. 1906, 89, 1675.

beziehungen nicht, wie der Verfasser häufig angedeutet hat. Auch sind die gewöhnlichen Axenverhältnisse nutzlos, um die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Bildung von Mischkrystallen oder parallelen Überwachungskryrstalle zu zeigen; dagegen ist die große Wichtigkeit der topischen Axenverhältnisse in dieser Hinsicht klar gezeigt worden. Außerdem erklären die Äquivalenzparameter von Pope und Barlow die Beziehungen bei einer isomorphen Reihe gar nicht; denn sie sind natürlich und wesentlich durch ihre Ursprungsweise beinahe identisch für die sämtlichen Glieder einer isomorphen Reihe. Noch weiter, topische Axenverhältnisse gründen sich auf eine Constante, welche mit der größten Genauigkeit bestimmbar ist, das Molekularvolumen, welches der Quotient der beiden am genauesten festgestellten von allen Constanten ist, nämlich das Molekulargewicht (die Summe der Atomgewichte) und das spezifische Gewicht; entgegengesetzt ist im besten Falle das Valenzvolumen nur eine Approximation, obgleich es sehr nützlich sein mag, wenn man es nur für seinen richtigen Zweck gebraucht.

Die topischen Axenverhältnisse sind vom Verfasser für den Gebrauch bei isomorphen Reihen beabsichtigt und bestimmt worden, wo man ziemlich sicher ist, daß die Structur, welche sie auch immer sei, dieselbe für die sämtlichen Glieder der Reihe ist. Während das Molekularvolumen die relative Totalveränderung des Volumens gibt, wenn man von einem Gliede der Reihe zu einem anderen übergeht, geben die topischen Axenverhältnisse die relativen Richtungsveränderungen der Entfernungen der Structureinheiten, der chemischen Moleküle, längs der drei Raumrichtungen (oder der vier derartigen Richtungen bei hexagonalen oder pseudohexagonalen Krystallen). Die Structureinheit konnte sogar das zusammengesetzte physikalische Molekül sein, auf welchem Wyruboff in seiner »particule crystalline« noch besteht<sup>1)</sup>, obgleich der Verfasser klar in seiner Mitteilung »Über das Wesen der Structureinheit«<sup>2)</sup> bewiesen hat, daß bei der fraglichen isomorphen Reihe das einfache chemische Molekül selbst die Structureinheit ist. Die Möglichkeit einer zusammengesetzten Einheit würde nicht im geringsten die lehrreiche Wichtigkeit von topischen Axenverhältnissen vermindern, denn die Einheit würde ganz dieselbe für die sämtlichen Glieder der Reihe sein und die Beziehungen würden gleich gut gelten, was auch immer die Einheit wäre.

Also ist es klar bewiesen worden, daß topische Axenverhältnisse unzweifelhaft die geeignetsten Constanten für die Vergleichung der Structurdimensionen der Glieder von isomorphen Reihen sind, und wenn die Äquivalenzparameter von Pope und Barlow sich auch als nützlich bei weniger

---

1) Bull. de la Soc. min. de France 1906, 29, 335 und 354.

2) Diese Zeitschr. 1897, 27, 266.



innig verbundenen und ganz verschiedenen Substanzen erweisen, wie zu hoffen ist, so wird dadurch ein großer Fortschritt gemacht worden sein.

**Die Spaltungsrichtungen.** Thalliumsulfat und -selenat spalten vollkommen parallel dem Brachypinakoid  $b\{010\}$ , und etwas weniger vollkommen parallel der Basis  $c\{001\}$ . Diese Spaltungsrichtungen und ihre Grade der Vollkommenheit sind identisch mit denjenigen der Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium. Ammoniumsulfat zeigt die zweite Spaltungsrichtung als eine vollkommene, gar keine aber in der Richtung des Brachypinakoids.

**Optische Eigenschaften.** Eine sehr ungewöhnliche Tatsache, was diese Eigenschaften betrifft, ist die Verschiedenheit im optischen Charakter, welche unter den neun Salzen der Reihe vorkommt. Die Kalium- und Cäsiumsalze besitzen entgegengesetzten Charakter und die Rubidiumsalze fallen irgendwo in die Mitte, und zwar ist der regelmäßige Fortschritt in den Dimensionen des optischen Ellipsoids nach dem Atomgewichte des Alkalimetalles selbst die Ursache der Verschiedenheit. Noch mehr Permutationen des optischen Charakters werden mit dem Eintreten des Ammoniums und des Thalliums hervorgebracht, aber sie regelt hier kein regelmäßiges Gesetz. Die Thallium- und Ammoniumsalze sind dem Rubidiumsalze ähnlich in der Sulfatreihe, aber Thalliumselenat ist dem Cäsiumselenat ähnlich. Eine Übersicht der optischen Charaktere wird in der nächsten Tabelle gegeben, welche diese Tatsache klar machen wird.

Tabelle der optischen Charaktere.

Salz:	Optische Axenebene:	Richtung der ersten Mittellinie:	Zeichen der Doppelbrechung:	Optisches Schema:
$K_2SO_4$	$a = (100)$	Axe $c$	+	$b \ a \ c$ +
$Rb_2SO_4$ (bei $500^\circ$ — $480^\circ$ )	$b = (010)$	- $a$	+	$c \ b \ a$ +
$(NH_4)_2SO_4$	$b = (010)$	- $a$	+	$c \ b \ a$ +
$Tl_2SO_4$	$b = (010)$	- $a$	+	$c \ b \ a$ +
$Cs_2SO_4$	$b = (010)$	- $c$	—	$c \ b \ a$ —
$K_2SeO_4$	$a = (100)$	- $c$	+	$b \ a \ c$ +
$Rb_2SeO_4$	$a = (100)$	- $c$	+	$b \ a \ c$ +
$Tl_2SeO_4$	$c = (001)$	- $b$	—	$c \ a \ b$ —
$Cs_2SeO_4$	$c = (001)$	- $b$	—	$c \ a \ b$ —

**Brechungsexponenten.** Diese werden in der nächsten Tabelle für alle zehn Salze der Reihe verglichen.

Vergleichungstabelle der Brechungsexponenten.

Krystall- axe:	Licht:	$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$Am_2SO_4$	$Ce_2SO_4$	$Tl_2SO_4$	$K_2SeO_4$	$Rb_2SeO_4$	$Am_2SeO_4$	$Ce_2SeO_4$	$Tl_2SeO_4$
<i>a</i>	<i>Li</i>	1,4924	1,5120	1,5297	1,5633	1,8739	1,5357	1,5504	1,5796 <sup>1)</sup>	1,5964	1,9476
	<i>C</i>	1,4928	1,5124	1,5302	1,5637	1,8755	1,5362	1,5509	1,5806 <sup>1)</sup>	1,5969	1,9500
	<i>Na</i>	1,4947	1,5144	1,5330	1,5662	1,8853	1,5390	1,5537	1,5846 <sup>1)</sup>	1,6003	1,9640
	<i>Tl</i>	1,4967	1,5166	1,5359	1,5690	1,8964	1,5424	1,5570	1,5885 <sup>1)</sup>	1,6038	1,9782
	<i>F</i>	1,4995	1,5194	1,5394	1,5725	1,9126	1,5460	1,5609	1,5935 <sup>1)</sup>	1,6084	1,9987
<i>b</i>	<i>G</i>	1,5024	1,5235	1,5445	1,5775	—	1,5517	1,5668	1,6005 <sup>1)</sup>	1,6152	—
	<i>Li</i>	1,4912	1,5108	1,5199	1,5615	1,8563	1,5320	1,5482	1,5564	1,5950	1,9334
	<i>C</i>	1,4916	1,5112	1,5204	1,5619	1,8579	1,5325	1,5487	1,5574	1,5955	1,9355
	<i>Na</i>	1,4935	1,5131	1,5230	1,5644	1,8671	1,5352	1,5515	1,5607	1,5989	1,9493
	<i>Tl</i>	1,4955	1,5153	1,5258	1,5672	1,8778	1,5383	1,5547	1,5644	1,6024	1,9635
<i>c</i>	<i>F</i>	1,4982	1,5181	1,5291	1,5706	1,8935	1,5421	1,5586	1,5687	1,6070	1,9840
	<i>G</i>	1,5012	1,5222	1,5340	1,5756	—	1,5478	1,5646	1,5752	1,6138	—
	<i>Li</i>	1,4950	1,5109	1,5177	1,5569	1,8493	1,5413	1,5549	1,5584 <sup>1)</sup>	1,5960	1,9426
	<i>C</i>	1,4954	1,5113	1,5182	1,5573	1,8509	1,5418	1,5554	1,5594 <sup>1)</sup>	1,5965	1,9450
	<i>Na</i>	1,4973	1,5133	1,5209	1,5598	1,8600	1,5446	1,5582	1,5630 <sup>1)</sup>	1,5999	1,9592
<i>c</i>	<i>Tl</i>	1,4994	1,5155	1,5237	1,5624	1,8704	1,5478	1,5615	1,5665 <sup>1)</sup>	1,6034	1,9737
	<i>F</i>	1,5023	1,5183	1,5270	1,5660	1,8859	1,5518	1,5655	1,5713 <sup>1)</sup>	1,6080	1,9942
	<i>G</i>	1,5052	1,5224	1,5318	1,5705	—	1,5576	1,5715	1,5784 <sup>1)</sup>	1,6148	—

<sup>1)</sup> Die Richtungen, welche diesen  $\gamma$ - und  $\beta$ -Indices des monosymmetrischen Ammoniumselenats entsprechen, sind beinahe, aber nicht genau diejenigen der rhombischen Axen  $a$  und  $c$ ; die Richtungen der Axen  $b$  der zwei Systeme entsprechen sich genau, so daß die  $\alpha$ -Indices streng vergleichbar sind.

Die auffallendste Tatsache aller optischen Eigenschaften geht aus dieser Tabelle klar hervor, nämlich die sehr ausnahmsweise hohe Refraction der Thalliumsalze, verglichen mit den Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalzen. Der Mittelexponent (Mittel aller drei Indices  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  für Na-Licht) jedes der zehn Salze wird in der nächsten Tabelle angegeben, welche das Selenat des Ammoniums einschließt, da die Richtungs differenzen, welche auf der Verschiedenheit des Krystallsystems beruhen, hier eliminiert sind.

Mittlere Brechungsexponenten für Na-Licht.

$K_2SO_4$	1,4952	184	0,0444	$K_2SeO_4$	1,5396	149
$Rb_2SO_4$	1,5136	120	0,0409	$Rb_2SeO_4$	1,5545	149
$(NH_4)_2SO_4$	1,5256	379	0,0438	$(NH_4)_2SeO_4$	1,5694	303
$Cs_2SO_4$	1,5635	3073	0,0362	$Cs_2SeO_4$	1,5997	3578
$Tl_2SO_4$	1,8708		0,0867	$Tl_2SeO_4$	1,9575	

Die außerordentliche Zunahme des Brechungsvermögens bei den Thalliumsalzen wird klar aus dieser Tabelle erscheinen, und sie deutet an, daß diese Salze optisch wesentlich verschieden von sämtlichen anderen Salzen der Reihe sind. Es ist gezeigt worden, daß morphologisch, was die Molekularvolumina und die topischen Axenverhältnisse betrifft, die Thalliumsalze und auch Ammoniumsulfat sich sehr ähnlich den analogen Rubidiumsalzen verhalten, und daß optisch, was die Brechungsexponenten sowie auch die molekularen optischen Constanten betrifft, Ammoniumsulfat auch sehr ähnlich dem Rubidiumsulfate ist. Hier aber, in dem Falle des Thalliums, während die morphologischen Constanten ähnlich denjenigen der analogen Rubidiums Salze sind, weichen sehr die optischen Constanten ab, so daß man zu der Schlußfolgerung gelangen muß, daß es eine fundamentale Verschiedenheit gibt, aller Wahrscheinlichkeit nach mit der verschiedenen Natur der Thalliumatome verbunden.

Es wird daher besonders interessant sein, zu sehen, ob diese auffallende Verschiedenheit auch von den molekularen optischen Constanten gezeigt wird, oder ob sie nur eine Eigenschaft des Brechungsexponenten selbst ist. In der folgenden Tabelle werden daher die Werte der molekularen Refraction für alle zehn Salze zusammengestellt, durch die Formel von Lorenz sowie auch diejenige von Gladstone berechnet. Im Falle des monosymmetrischen Ammoniumselenates werden nur die streng vergleichbaren Richtungen in der Tabelle repräsentiert. In der letzten Colonne wird die mittlere molekulare Refraction gegeben, daß heißt, das Mittel aller drei Werte, welche den drei Axenrichtungen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jedes Salzes entsprechen, durch die Gladstone'sche Formel berechnet, und diese liefert die beste Vergleichung von allen.

## Molekularrefraction für Strahl C.

	Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$			Gladstone $\frac{n-1}{d} M$			Mittel:
	a	b	c	a	b	c	
$K_2SO_4$	18,87	18,83	18,95	32,04	34,94	32,18	32,04
$Rb_2SO_4$	22,04	21,99	22,00	37,61	37,52	37,53	37,55
$(NH_4)_2SO_4$	22,89	22,54	22,46	39,29	38,56	38,40	38,75
$Cs_2SO_4$	27,54	27,44	27,26	47,74	47,56	47,17	47,48
$Tl_2SO_4$	33,76	33,27	33,08	64,74	63,47	62,95	63,72
$K_2SeO_4$	22,37	22,24	22,56	38,46	38,19	38,86	38,50
$Rb_2SeO_4$	25,52	25,43	25,71	44,00	43,82	44,36	44,06
$(NH_4)_2SeO_4$	—	26,13	—	—	45,22	—	45,92
$Cs_2SeO_4$	34,05	30,99	34,03	54,44	54,28	54,37	54,35
$Tl_2SeO_4$	38,45	38,05	38,34	75,63	74,47	75,23	75,44

Aus dieser Tabelle wird es offenbar, daß die molekularen Refractionen von Thalliumsulfat und -selenat hoch über denjenigen der anderen Salze stehen, ganz wie die Brechungsexponenten. Also, im Falle der Thalliumsalze folgen die optischen Constanten den morphologischen Constanten nicht, um eine Stellung für Thallium nahe an Rubidium anzudeuten, dem Falle der Ammoniumsalze entgegengesetzt.

Es mag endlich interessant sein, die Axendimensionen des optischen Ellipsoides selbst zu vergleichen, entweder die Indicatrix oder ihr Polarreciprokes, das optische Velocitätsellipsoid, für die zehn Salze der Reihe. Sie werden unten angegeben, und der *b*-Wert des analogen Kaliumsalzes ist = 1 angenommen.

## Axenverhältnisse der optischen Velocitätsellipsoide.

$K_2SO_4$	0,9992:1	:0,9975	$K_2SeO_4$	0,9975:1	:0,9939
$Rb_2SO_4$	0,9862:0,9874	:0,9869	$Rb_2SeO_4$	0,9884:0,9895	:0,9853
$(NH_4)_2SO_4$	0,9742:0,9806	:0,9820	$(NH_4)_2SeO_4$	0,9837:0,9822	:0,9688
$Cs_2SO_4$	0,9536:0,9547	:0,9575	$Cs_2SeO_4$	0,9593:0,9602	:0,9596
$Tl_2SO_4$	0,7922:0,7999	:0,8030	$Tl_2SeO_4$	0,7847:0,7876	:0,7836

Dieselbe Tatsache ist hier wieder offenbar klar, daß die Thalliumsalze sich optisch ausnahmsweise verhalten. Ihr optisches Velocitätsellipsoid liegt in einer beträchtlichen Entfernung innerhalb desjenigen des analogen Cäsiumsalzes, und diese Entfernung ist weit größer, als diejenige des äußersten umhüllenden Ellipsoides der Reihe, das des Kaliumsalzes von dem des Cäsiumsalzes. Diese Tatsache deutet eine weit niedrigere Vibrationsvelocität des durch die Krystalle der Thalliumsalze sich fortpflanzenden Lichtes an, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Folge des viel größeren widerstehenden oder verhindernden Einflusses der Thalliumatome.

Ganz analog, aber entgegengesetzt, liegt das Indicatrixellipsoid jedes Thalliumsalzes, welches jetzt das äußerste umhüllende Ellipsoid der fünf Ellipsoide der Salze derselben Säure ist, viel mehr entfernt außerhalb desjenigen des Cäsiumsalzes, als das letzteres sich außerhalb desjenigen des Kaliumsalzes, jetzt das innerste, befindet.

### Zusammenfassung der Schlußfolgerungen.

Es ist in dieser Mitteilung bewiesen worden, daß die Krystalle des Sulfates und des Selenates von Thallium,  $Tl_2SO_4$  und  $Tl_2SeO_4$ , hinreichend ähnlich denjenigen der Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium und denjenigen des Ammoniumsulfates sind, um sie in derselben rhombischen isomorphen Reihe classificieren zu können; denn die durchschnittliche Differenz entsprechender Flächenwinkel an den analogen Kalium- und Thalliumsalzen ist geringer als ein Halbgrad und die maximale Differenz beträgt nur wenige Minuten über einen Grad. Obgleich diese Differenzen aber so gering sind, betragen sie doch beinahe zweimal so viel als diejenigen zwischen analogen Kalium- und Cäsiumsalzen, und beinahe dreimal so viel, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird. Die kristallographischen Axenverhältnisse sind auch nahe genug den Axenverhältnissen der anderen Salze, um die Einschließung der Thalliumsalze in die isomorphe Reihe zu erlauben; aber wieder ist die Differenz, obgleich sie gering ist, größer als zwischen irgend welchen anderen der Salze.

Die eben erwähnten größeren durchschnittlichen Winkelveränderungen, ohne Rücksicht auf ihre Richtung, wenn Kalium durch Thallium ersetzt wird, sind dem höheren Atomgewichte des Thalliums entsprechend; aber die Veränderungen kommen unregelmäßig vor, was ihre Richtung betrifft, bald in derselben und bald nach der entgegengesetzten Richtung zu derjenigen, welche beobachtet worden ist, wenn Kalium durch Rubidium und Cäsium ersetzt wird. Das Gesetz, welches die frühere Arbeit des Verfassers offenbar gemacht hat, daß die Veränderungen der Flächenwinkel progressive Functionen der Atomgewichte der sich vertauschenden Metalle sind, gilt nur für Kalium, Rubidium und Cäsium und bei anderen Salzreihen für ähnliche nahe stehende Elemente, welche streng derselben Familiengruppe des periodischen Systems der Elemente angehören. Die wesentlich verschiedene Natur des Thalliums, welches Beziehungen mit der Alkali- und der Bleigruppe hat, wird hier klar erwiesen, in derselben Weise wie diejenige des Ammoniums, dessen Sulfat auch unregelmäßig orientierte Winkelveränderungen zeigt.

In der Tat ist Thalliumsulfat am meisten ähnlich dem Sulfate des Ammoniums, was die Winkelgrößen betrifft.

Die Molekularvolumina und topischen Axenverhältnisse (Entfernungen der Schwerpunkte angrenzender Structureinheiten, der chemischen Moleküle,

in den Richtungen des Raumes, welche den Krystallaxen entsprechen), die letzteren für ein pseudohexagonales Raumgitter berechnet, von Thalliumsulfat und -selenat sind beinahe identisch mit denjenigen von Rubidiumsulfat und resp. -selenat.

Ammoniumsulfat besitzt auch ein Molekularvolumen und topische Axenverhältnisse, welche beinahe identisch mit denjenigen des Rubidiumsulfates sind, so daß Rubidium, Thallium und Ammonium sehr innig verbunden sind, was die Structurmorphologie ihrer Sulfate betrifft; und dasselbe gilt auch für die Selenate der beiden Metalle und für Ammoniumselenat, wenn man den Durchschnitt seiner topischen Axenverhältnisse betrachtet, um die Orientierungsdifferenz zu eliminieren, welche der verschiedenen (monosymmetrischen) Symmetrie jenes Salzes schuldig ist.

Also ist die Hauptschlußfolgerung der morphologischen Untersuchung die, daß Thallium eine Stellung in der Alkalireihe einnimmt, sehr nahe an Rubidium und Ammonium, d. h. zwischen Kalium und Cäsium.

Die Thalliumsalze aber zeigen auffallende optische Verschiedenheiten von den Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumsalzen. Ihre Brechungsexponenten sind weit höher, sie sind nämlich höher als diejenigen der Cäsiumsalze um einen Betrag, welcher  $4\frac{1}{2}$  bis 6 mal größer ist als der Betrag, um welchen die letzteren höher als diejenigen der Kaliumsalze sind. Die Dispersion ist auch sehr viel höher und so auch ist die molekulare Refraction beträchtlich höher als im Verhältnis zu dem größeren Atomgewichte des Thalliums.

Im Falle des Ammoniumsulfates ist es früher bewiesen worden, daß die optischen Eigenschaften den morphologischen folgen, um eine Stellung für Ammonium anzudeuten, welche nahe an Rubidium in der Reihe ist, so daß die Gruppe  $NH_4$  sich verhält, als wenn sie ein wahres Alkalimetall wäre, welches Kalium, Rubidium oder Cäsium ersetzt, ohne die Structur oder den optischen Charakter zu stören, mehr als wenn Rubidium für eines der anderen zwei Metalle vertauscht wird.

Thallium aber, während es sich morphologisch dem Ammonium ähnlich verhält, wirkt optisch in ganz verschiedener Weise, und erweist dabei seine Individualität und seine wesentliche chemische Verschiedenheit von den wahren Alkalimetallen, Kalium, Rubidium und Cäsium.

Die Löslichkeit in Wasser des Sulfates und Selenates des Thalliums ist auch sehr ausnahmsweise. Denn sie ist nicht nur die geringste der Reihe, sondern auch niedriger für das Selenat als für das Sulfat, während die sämtlichen anderen Selenate löslicher als die Sulfate sind; auch nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewichte des Metalles zu in allen Fällen, mit Ausnahme des Thalliums, dessen Atomgewicht das höchste und dessen Salze die geringste Löslichkeit haben.

Die Hauptschlußfolgerung, welche aus diesen Untersuchungen hervor-

geht, ist, daß im Falle einer isomorphen Reihe im strengsten Sinne, wo die vertauschbaren Elemente derselben Familiengruppe des periodischen Systems angehören, die sämtlichen Krystalleigenschaften — morphologische, optische, thermische und physikalische im allgemeinen — Functionen der Atomgewichte dieser Elemente sind. Im Falle eines Elementes wie Thallium, welches nicht derselben Familiengruppe angehört, gilt das Gesetz nicht, obgleich das Metall die Eigenschaft besitzen kann, sich mit den anderen Metallen von der in Frage kommenden Familiengruppe zu vertauschen, ohne das Krystallsystem zu verändern und ohne Veränderungen der Flächenwinkel oder der Structur hervorzurufen, welche größer als diejenigen sind, welche durch Vertauschungen von Familienanalogen hervorgebracht werden. Für eine solche von Gliedern einer Familiengruppe gebildeten Reihe hat Linck<sup>1)</sup> den Namen »eutropische« vorgeschlagen, von *εὐτροπή* = regelmäßige Änderung, und derselbe wird vom Verfasser angenommen, denn es ist sehr bequem, im Lichte dieser Untersuchung einen besonderen Namen für solche exclusive, streng das Atomgewichtsgesetz befolgende isomorphe Reihe zu haben.

Eine isomorphe Reihe wird daher jetzt vom Verfasser folgenderweise definiert als eine Reihe, deren Glieder eine bestimmte chemische Analogie besitzen und welche in demselben Krystallsysteme krystallisieren und in derselben Klasse jenes Systems, und welche dieselben Formen entwickeln, deren Flächen unter solchen Winkeln geneigt sind, welche nur von einander durch sehr wenige Grade differieren, in der Tat selten 3°<sup>2)</sup> überschreitend. Eine »eutropische Reihe« definiert Verfasser als »eine Reihe, bei welcher diese geringen Winkeldifferenzen und auch die sämtlichen structuralen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle dem Gesetze des regelmäßigen Fortschreitens nach dem Atomgewichte der sich vertauschenden, die Reihe bildenden und derselben Familiengruppe des periodischen Systems angehörenden Elemente folgen«.

Thalliumsulfat und Selenat und Ammoniumsulfat gehören der rhombischen isomorphen Reihe  $R_2 \left\{ \begin{smallmatrix} Se \\ S \end{smallmatrix} \right\} O_4$  an, während die Sulfate und Selenate von Kalium, Rubidium und Cäsium nicht nur derselben isomorphen Reihe angehören, sondern auch der noch mehr ausschließlichen, innerhalb jener isomorphen Reihe sich befindenden eutropischen Reihe.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 4896, 19, 497.

2) Die maximale beobachtete Winkeldifferenz in der fraglichen rhombischen Reihe ist nur 10° 21', welche zwischen Thallium- und Kaliumsulfat im Falle eines einzigen Winkels vorkommt. Die maximale beobachtete Winkeldifferenz in der monosymmetrischen Doppelsulfat- und Doppelselenatreihe ist 20° 24'.

# **XI. Über interessante amerikanische Pyritkrystalle.**

Von

**E. H. Kraus und I. D. Scott** in Ann Arbor, Mich.

(Hierzu Taf. I—III.)

---

## **Einleitung.**

Vor kurzem kam das mineralogische Laboratorium der University of Michigan in Besitz einer größeren Suite amerikanischer Pyritkrystalle. Diese Krystalle sind von uns näher untersucht und mehrere äußerst interessante Typen der Ausbildung beobachtet worden. Einige für Pyrit neue Formen sind ebenfalls beobachtet worden, während mehrere als neu für die resp. Localitäten angegeben werden können.

Die Krystalle stammen von 1) Central City-Mine, Gilpin County, Colorado; 2) Franklin Furnace, New Jersey, und 3) von einer zurzeit unbekannten Localität Colorados. Nicht nur sind die Krystalle dieser drei Localitäten krystallographisch untersucht worden, sondern es wurden auch chemische Analysen in jedem Falle ausgeführt.

## **Pyrite von der Central City-Mine, Gilpin County, Colorado.**

Eine vorzügliche Suite von Krystallaggregaten von dieser berühmten Localität wurde von dem Department of Geology and Mineralogy der Colorado School of Mines zu Golden, Colorado, gekauft. Durch die Zuvorkommenheit des Herrn Director Dr. H. C. Bumpus und Herrn Curator L. P. Gratacap des American Museum of Natural History in New York sind uns einige kleinere Aggregate Pyritkrystalle der dortigen Collection zur näheren Untersuchung überlassen worden.

## **Krystallographie.**

Die krystallographische Untersuchung zeigte, wie schon von Ayres<sup>1)</sup> und Smith<sup>2)</sup> berichtet worden ist, daß die Pyrite dieser Gegend (Gilpin

---

1) American Journal of Science 1889, **36**, 236. Ref. diese Zeitschr. **19**, 82.

2) Proceedings of the Colorado Scientific Society 1887, **2**, 455. Ref. diese Zeitschrift **17**, 446.



County) zahlreiche Formen besitzen. Obzwar eine größere Anzahl Krystalle untersucht wurde, kann man leicht vier distinctive Typen der Ausbildung unterscheiden. Diese Typen werden am besten durch vier Krystalle, welche eingehend gemessen und gezeichnet worden, beschrieben.

Krystall Nr. 4. Dieser Krystall befindet sich in einem Krystallaggregat des American Museum of Natural History in New York und ist mit Nr. 4809 bezeichnet. Der Krystall ist ungefähr  $40 \times 40 \times 12$  mm groß und nicht ringsum ausgebildet. Der Typus der Ausbildung ist ein solcher, daß das gewöhnliche Pentagondodekaëder  $e\{210\}$  vorherrscht, jedoch sind die Flächen des Hexaëders  $a\{100\}$  auch groß, immerhin aber bedeutend kleiner als die des Pentagondodekaëders. Dieser Typus der Ausbildung ist in Fig. 4 wiedergegeben. Dieser Krystall ist der einfachste, der von dieser Localität von uns gemessen worden ist. Er zeigt die folgenden Formen:  $a\{100\}$ ,  $h\{410\}$ ,  $\gamma\{720\}$ ,  $f\{310\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $\kappa_1\{450\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $i\{211\}$  und  $p\{221\}$ . Von diesen Formen ist, wie wir glauben,  $\gamma\{720\}$  neu für Gilpin County.

Die Flächen des Hexaëders  $a\{100\}$  sind wohlausgebildet und geben gute Reflexe. Die Form  $e\{210\}$  wiegt vor, wie schon gesagt, und ist streifungsfrei. Zwischen  $a\{100\}$  und  $e\{210\}$  kommen die Flächen der drei Pentagondodekaëder  $h\{410\}$ ,  $\gamma\{720\}$  und  $f\{310\}$  vor. Diese Flächen geben gute, distinctive Reflexe und sind in der in Fig. 4 angegebenen Weise ausgebildet, indem  $h\{410\}$  bedeutend größer als die anderen beiden Formen auftritt. Auf der anderen Seite der Fläche  $e\{210\}$  und zwischen derselben und  $a\{100\}$  beobachtet man die Flächen des Pentagondodekaëders  $\nu\{650\}$ , des Rhombendodekaëders  $d\{110\}$  und des negativen Pentagondodekaëders  $\kappa_1\{450\}$ . Diese kommen als schmale Flächen vor. In Fig. 4 ist  $\kappa_1\{450\}$  nicht angegeben. Von den anderen ferner an diesem Krystalle vorkommenden Formen sind das Oktaëder  $o\{111\}$ , das am größten entwickelt ist, das Ikositetraëder  $i\{211\}$  und das Triakisoktaëder  $p\{221\}$  zu erwähnen. Die Flächen dieser Formen sind sehr klein, jedoch gewöhnlich leicht zu erkennen.

Krystall Nr. 2 ist von der Suite, welche von der Colorado School of Mines zu Golden, Colorado, gekauft worden ist. Dieser Krystall hat ungefähr 6 mm im Durchmesser und ist unvollständig ausgebildet. An demselben wurden im ganzen 15 verschiedene Formen beobachtet, wie folgt:  $a\{100\}$ ,  $e_a\{10.1.0\}$ ,  $b\{910\}$ ,  $c\{710\}$ ,  $\delta\{610\}$ ,  $e_b\{16.5.0\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $\vartheta\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $\kappa_1\{450\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $m\{311\}$  und  $p\{221\}$ .

$a\{100\}$  kommt mit kleinen, schmalen Flächen vor. Das Pentagondodekaëder  $e\{210\}$  ist die vorherrschende Form. Seine Flächen sind mehr oder minder in der dem Pyrit charakteristischen Weise gestreift. In der Hexaëder-Pentagondodekaëderzone kommen  $e_a\{10.1.0\}$ ,  $b\{910\}$ ,  $c\{710\}$ ,

$\delta\{640\}$ ,  $e_b\{16.5.0\}$ ,  $\mathfrak{J}\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $d\{410\}$  und  $\alpha_1\{450\}$  vor, welche Formen meistens schmale Flächen besitzen. Jedoch ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Winkel in den meisten Fällen sehr gut gewesen.  $e_a\{10.4.0\}$  ist schon von Zimányi<sup>1)</sup> an dem Pyrit von Katterbach, Comitat Szepes, beobachtet worden. Zimányi hielt diese Form für eine zweifelhafte und daher schrieb er derselben keinen Buchstaben zu. Wir haben dieser Form, welche bei weitem noch nicht als sicher festgestellt anzusehen ist, vorläufig die Benennung  $e_a$  gegeben. Die beobachteten und berechneten Winkel dieser Form variierten ungefähr 30 Minuten. Eine nahezu gleiche Variation ist auch von Zimányi bemerkt worden.

Unter den anderen oben erwähnten Pentagondodekaëdern sind  $b\{940\}$ ,  $c\{740\}$  und  $\delta\{640\}$  schon öfters beobachtet worden. Jedoch ist  $e_b\{16.5.0\}$ , wie wir glauben, als eine neue Form für Pyrit anzusehen. Hier stimmten die beobachteten und berechneten Winkel sehr gut überein, da die Differenz nur eine Minute betrug. Diese Form muß daher als sicher festgestellt betrachtet werden.

Die Formen  $\mathfrak{J}\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $\alpha_1\{450\}$  und  $d\{410\}$  sind bedeutend größer entwickelt als die oben beschriebenen Formen dieser Zone. Dieselben sind auch ganz streifungsfrei und daher geben diese Flächen vorzügliche Reflexe. Hier muß auch erwähnt werden, daß in dieser Zone viele andere, aber sehr unscharfe Reflexe vorkommen. Nur die schärferen sind berücksichtigt worden.

Unter den anderen an diesem Krystalle vorkommenden Formen muß das Oktaëder  $o\{111\}$  als die größte erwähnt werden. Rings um dieselbe kommen  $i\{211\}$  und  $p\{221\}$  mit kleinen, aber brillanten Flächen vor. Diese Formen sind alle streifungsfrei.

Krystall Nr. 3. Dieser Krystall weicht bedeutend von dem vorigen ab, indem das Hexaëder  $a\{100\}$  und die Pentagondodekaëder  $e\{240\}$  und  $\nu\{650\}$ , sowie auch das Oktaëder  $o\{111\}$  und das Ikositetraëder  $i\{211\}$  alle ziemlich groß entwickelt sind. Die folgenden Formen wurden auf diesem Krystalle beobachtet:  $a\{100\}$ ,  $\mathfrak{P}\{17.4.0\}$ ,  $h\{440\}$ ,  $e\{240\}$ ,  $\mathfrak{J}\{430\}$ ,  $e_c\{13.10.0\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $d\{410\}$ ,  $\alpha_1\{450\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $m\{311\}$ ,  $s\{321\}$  und  $D_a\{544\}$ .

Von diesen Formen ist  $\mathfrak{P}\{17.4.0\}$  als eine ungewöhnliche zu betrachten, wurde jedoch von Zimányi<sup>2)</sup> beobachtet.  $e_c\{13.10.0\}$  ist unserer Meinung nach als neu für Pyrit zu betrachten. In diesem Falle stimmten die beobachteten und berechneten Winkel genau überein.  $D_a\{544\}$  wird von Hintze<sup>3)</sup> in seiner Liste der am Pyrit vorkommenden Formen ange-

1) Diese Zeitschr. 1904, 39, 440.

2) loc. cit.

3) Handbuch der Mineralogie 1, 746.

geben. Jedoch ist dieselbe nicht von ihm benannt worden. Wiederum stimmten hier die beobachteten und theoretischen Werte bis auf eine Minute überein. Diese sehr genaue Übereinstimmung in diesen beiden Fällen ist vollständig genügend, um  $e_c\{43.40.0\}$  und  $D_a\{544\}$  als sicher festgestellt zu betrachten.  $e\{240\}$  ist sehr groß und streifungsfrei. Das Oktaëder  $o\{444\}$  und die nahe liegenden Ikositetraëder  $i\{244\}$  und  $m\{344\}$  sind etwas gestreift, aber lieferten gute Reflexe. Fig. 3 zeigt die Ausbildung dieses Krystalles.

Krystall Nr. 4. Hier wiegt das Oktaëder  $o\{444\}$  vor. Die Flächen dieser Form sind frei von aller Streifung und lieferten ideale Reflexe. Das Hexaëder ist verhältnismäßig klein, aber auch streifungsfrei. In der Hexaëder-Pentagondodekaëderzone kommen häufige Streifungen vor, so daß nur eine Form, das Rhombendodekaëder  $d\{404\}$ , mit Sicherheit festgestellt werden kann. Der Typus der Ausbildung dieses Krystalles zeigt jedoch, daß das Pentagondodekaëder  $e\{240\}$  auftritt und sogar das vorwiegende Pentagondodekaëder ist. Demgemäß wurde der Krystall, wie Fig. 4 angibt, gezeichnet. Die anderen beobachteten Formen sind  $i\{244\}$  und  $p\{224\}$ . Diese treten mit sehr kleinen Flächen auf.

Die folgende Tabelle zeigt die Formen, welche von Ayres<sup>1)</sup>, Smith<sup>2)</sup> und uns<sup>3)</sup> an den Pyriten von Gilpin County beobachtet worden sind.

Ayres:	Smith:	Kraus und Scott.			
		Krystall I.	Krystall II.	Krystall III.	Krystall IV.
$\{400\}$	$\{400\}$	$\{400\}$	$\{400\}$	$\{400\}$	$\{400\}$
$\{440\}$	$\{440\}$	—	$\{440\}$	$\{440\}$	$\{440\}$
—	$\{440\}$	$\{440\}$	—	$\{440\}$	—
$\{240\}$	$\{240\}$	$\{240\}$	$\{240\}$	$\{240\}$	—
—	$\{520\}$	—	—	—	—
$\{430\}$	—	—	$\{430\}$	$\{430\}$	—
$\{540\}$	$\{540\}$	—	—	—	—
—	$\{650\}$	$\{650\}$	$\{650\}$	$\{650\}$	—
$\{420\}$	—	—	—	—	—
$\{230\}$	—	—	—	—	—
$\{450\}$	—	$\{450\}$	$\{450\}$	$\{450\}$	—
$\{340\}$	—	—	—	—	—
$\{444\}$	$\{444\}$	$\{444\}$	$\{444\}$	$\{444\}$	$\{444\}$
$\{244\}$	$\{244\}$	$\{244\}$	$\{244\}$	$\{244\}$	$\{244\}$
$\{344\}$	—	—	$\{344\}$	$\{344\}$	$\{344\}$

1) Ayres beschrieb Krystalle, welche nach Dana (System of Mineralogy, 6th Edition 1892, 86) aus Gilpin County stammten.

2) Diese Krystalle waren von der Saratoga-Mine, Gilpin County.

3) Diese, wie schon angedeutet, sind von der Central City-Mine, Gilpin County

Ayres:	Smith:	Kraus und Scott.			
		Krystall I.	Krystall II.	Krystall III.	Krystall IV.
{221}	{221}	{221}	{221}	—	{221}
{321}	—	—	—	{321}	—
{851}	—	—	—	—	—
{421}	—	—	—	—	—
—	—	{720}	—	—	—
—	—	{310}	—	—	—
—	—	—	{10.1.0}	—	—
—	—	—	{9.1.0}	—	—
—	—	—	{7.1.0}	—	—
—	—	—	{16.5.0} (neu)	—	—
—	—	—	—	{17.1.0}	—
—	—	—	—	{13.10.0} (neu)	—
—	—	—	—	{541}	—

#### Chemische Zusammensetzung.

Die folgende Methode wurde bei der Analyse der Pyrite dieser sowie der anderen zwei Localitäten angewandt. Das angewandte Material war in jedem Falle in der Form wohlausgebildeter Krystalle, welche frei von allen Verunreinigungen waren, was mit einer Lupe immer festgestellt wurde. Der Schwefel wurde zuerst mit Bromlösung und Salpetersäure oxydiert. Das Eisen ist mit  $NH_4OH$  gefällt, dann in  $H_2SO_4$  aufgelöst und endlich mit  $KMnO_4$  titriert worden. Der Schwefel ist dann in dem nach der Fällung des Eisens erhaltenen Filtrate als  $BaSO_4$  niedergeschlagen worden. Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon und Gold sind nicht gegenwärtig, nicht einmal in Spuren, was durch wiederholte Versuche festgestellt wurde.

Die Analyse ist wie folgt:

<i>Fe</i>	46,51
<i>S</i>	53,26
Rückstand	0,59
	<hr/> 100,37

Wenn man die geringe Menge des Rückstandes, welcher wahrscheinlich  $SiO_2$  ist, vernachlässigt, so erhält man das folgende Verhältnis:

$$Fe : S = 1 : 1,9676,$$

welches gut mit der anerkannten Formel  $FeS_2$  übereinstimmt.

#### Pyrite von Franklin Furnace, New Jersey.

Im Januar 1907 wurde eine vortreffliche Suite von vierundzwanzig Pyritkrystallen von dieser Localität von der Foote Mineral Company in

Philadelphia, Pa., gekauft. Diese Krystalle sind durch ihre beinahe ideale Entwicklung der Formen und große Verschiedenheit der Typen der Ausbildung charakterisiert. Nach Herrn W. E. Foote stammen diese Krystalle von einem Kalksteinbruche ungefähr eine halbe Meile von den Zinkminen bei Franklin Furnace. Die vierundzwanzig von uns untersuchten Krystalle sind von Herrn Foote aus mehreren tausenden Pyritkrystallen dieser Localität ausgesucht worden und daher dürften dieselben als typisch für diese Gegend gelten. Soweit unsere Kenntnis reicht, ist bis jetzt keine eingehende Beschreibung der Pyrite von dieser Localität veröffentlicht worden.

### Krystallographie.

Wie oben erwähnt, sind diese Krystalle alle wohlausgebildet und von einer für krystallographische Untersuchung gut geeigneten Größe — 3 bis 16 mm. Im ganzen wurden nur zehn Formen beobachtet, wie folgt:  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $f\{310\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $\chi\{433\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $m\{311\}$ ,  $\mu\{411\}$  und  $t\{421\}$ .

Obleich die Zahl der auftretenden Formen verhältnismäßig klein ist, kann man jedoch die Suite leicht, der Ausbildung der Krystalle nach, in neun verschiedene Gruppen einteilen.

Gruppe 1. Hierher gehören die einfachsten Krystalle der Suite. Dieselben zeigen die Combination des Oktaëders  $o\{111\}$ , des Hexaëders  $a\{100\}$  und des Pentagondodekaëders  $e\{210\}$ . Die Formen  $o\{111\}$  und  $a\{100\}$  sind ungefähr gleich groß, während  $e\{210\}$  klein entwickelt ist. Drei Krystalle gehören dieser Gruppe an und sind 8 bis 10 mm groß und nahezu ideal ausgebildet. Die Flächen sind sämtlich sehr brillant. Fig. 5 gibt die gewöhnliche Ausbildung dieser Krystalle an.

Gruppe 2. An den Krystallen dieser Gruppe sind die folgenden Formen beobachtet worden:  $o\{111\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $\chi\{430\}$ ,  $i\{211\}$  und  $m\{311\}$ . Die drei Ikositetraëder treten als schmale, aber distinctive Flächen zwischen den Hexaëder- und Oktaëderflächen auf. Die zwei Krystalle dieser Gruppe sind streifungsfrei. Fig. 6 zeigt ihre Ausbildung.

Gruppe 3. Ein 16 mm großer Krystall zeigt diesen Typus der Ausbildung, welcher vorwiegend oktaëdrisch ist, indem diese Form,  $o\{111\}$ , sehr groß ist. Das Hexaëder  $a\{100\}$  ist sehr klein. Zwischen diesen zwei Formen treten Streifungen auf, unter welchen das Ikositetraëder  $i\{211\}$  leicht zu erkennen ist. Diesen Streifungen zufolge sind die Kanten mehr oder minder gebogen, wie aus Fig. 7 hervorgeht.

Ein zweiter, sehr verzerrter und mit vielen tiefen Streifungen versehener Krystall gehörte unzweifelhaft dieser Gruppe an. Die Flächen dieses Krystalles waren sehr unvollkommen ausgebildet, so daß es unmöglich war, dieselben mit Sicherheit festzustellen. Dieser Krystall ist zur chemischen Analyse verwendet worden.

Gruppe 4. Dieser Typus ist complicierter als die schon beschriebenen. Das Oktaëder  $o\{111\}$  wiegt wiederum vor. Das Pentagondodekaëder  $e\{210\}$  ist die nächstgrößte Form.  $a\{100\}$  tritt mit ganz kleinen, schmalen Flächen auf, sowie auch  $i\{211\}$  und  $m\{311\}$ . Diese Combination ist in Fig. 8 abgebildet. Drei 4 bis 6 mm große Krystalle gehören dieser Gruppe an. Dieselben sind streifungsfrei.

Gruppe 5. Ein beinahe ideal ausgebildeter 7 mm großer Krystall zeigt die dieser Gruppe charakteristische Ausbildung. Das Ikositetraëder  $\mu\{411\}$  wiegt vor. Mit demselben treten das Hexaëder  $a\{100\}$ , das Oktaëder  $o\{111\}$  als kleine Flächen in Combination, wie dies Fig. 9 darstellt. Die Flächen von  $\mu\{411\}$  sind nicht sehr gut ausgebildet, jedoch waren die Messungen genau genug, um die Form sicher festzustellen.

Gruppe 6. Hier wiegt ein Ikositetraëder wieder vor, indem  $m\{311\}$  sehr groß ausgebildet ist. Die anderen beobachteten Formen sind  $\mu\{411\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $e\{210\}$  und  $a\{100\}$ . Die Flächen von  $m\{311\}$  sind etwas gestreift. Nur ein Krystall besaß diese Ausbildung, welche in Fig. 10 wiedergegeben ist.

Gruppe 7. Dies ist der complicierteste Typus der ganzen Suite. Die auftretenden Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $t\{421\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $f\{310\}$  und  $e\{210\}$ , von denen  $a\{100\}$ ,  $t\{421\}$  und  $d\{110\}$  ungefähr gleich groß sind. Nur ein Krystall zeigte diese Combination und die Ausbildung, welche in Fig. 11 angegeben ist. Die Flächen von  $a\{100\}$ ,  $f\{310\}$  und  $e\{210\}$  sind brillant, während die des Dyakisdodekaëders  $t\{421\}$  matt sind. Die Rhombendodekaëderflächen zeigen Streifen.

Gruppe 8. Acht Krystalle gehören dieser Gruppe an. Hier treten  $a\{100\}$  und  $e\{210\}$  ungefähr gleich groß auf.  $o\{111\}$  und  $i\{211\}$  sind auch immer zu beobachten, während hin und wieder  $\mu\{411\}$  und  $m\{311\}$  vorkommen. Fig. 12 zeigt die gewöhnlichste Combination und Ausbildung dieser Gruppe.

Gruppe 9. Die Krystalle dieser Gruppe sind sehr verzerrt. Meistens zeigen sie eine tafelige Ausbildung, indem zwei Hexaëderflächen vorwiegen. Die beobachteten Formen sind  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$  und  $e\{210\}$ . Einige der zwischen den Hexaëder- und Oktaëderflächen auftretenden Kanten sind gekrümmt, was wahrscheinlich auf das Vorkommen von  $i\{211\}$ ,  $m\{311\}$  oder  $\mu\{411\}$  hindeutet. In Fig. 14 wird ein der drei dieser Gruppe angehöriger Krystall dargestellt. In der gegebenen Stellung zeigt derselbe eine hemimorph ähnliche Ausbildung.

#### Chemische Zusammensetzung.

Die hier angewandte Methode ist analog der auf S. 148 beschriebenen. Das Kobalt wurde mittels Schwefelwasserstoffes gefällt und nachher in

Königswasser aufgelöst. Nachdem diese Lösung mit Schwefelsäure eingedampft wurde, ist das Kobalt in das wasserfreie Sulfat durch Glühen übergeführt worden.

Die Resultate der Analyse sind:

	I.	II.	Mittel:
<i>Fe</i>	45,12	45,28	45,20
<i>S</i>	53,34	53,26	53,30
<i>Co</i>	1,19	1,30	1,25
<i>Ca</i>	Spur	—	—
Rückstand	0,02	0,03	0,03
	<hr/> 99,67	<hr/> 99,87	<hr/> 99,78

### Natürliche Ätzfiguren.

Ein Krystall von Gruppe 8 zeigte einige vorzüglich ausgebildete natürliche Ätzfiguren. Die Figuren kommen als ungefähr 0,5 mm große Vertiefungen auf den Flächen des Pentagondodekaäders  $e\{210\}$  vor. Diese Figuren besitzen die in Figur 14 angegebene Ausbildung und Verbreitung auf den verschiedenen Pentagondodekaäderflächen, woraus die Symmetrie der Dyakisdodekaäderklasse leicht ersichtlich ist.

### Pyrite von Colorado.

Durch die Zuvorkommenheit des Herrn Dr. W. H. Hobbs, Professor der Geologie an der University of Michigan, ist uns eine größere Anzahl Pyritkrystallaggregate von einer unbekannten Localität im Staate Colorado zur Untersuchung übergeben worden. Wegen der großen Verschiedenheit der Ausbildungstypen dieser Krystalle schien es ratsam, die Resultate unserer Untersuchung jetzt zu veröffentlichen, obgleich wir die genaue Localität nicht angeben können. Die Krystalle kommen in Aggregaten, die mit etwas Opal vermischt sind, vor. Zehn verschiedene Typen der Ausbildung sind unterschieden worden.

### Krystallographie.

Typus 1. Diese Krystalle sind sehr einfach. Sie zeigen das Hexaëder  $a\{100\}$ , dessen Flächen in der dem Pyrit charakteristischen Weise gestreift sind. Dieser Typus kommt nicht häufig vor.

Typus 2. Hier kommen das Oktaëder  $o\{111\}$  und das Hexaëder  $a\{100\}$  in Combination vor. An manchen Krystallen sind die beiden Formen ungefähr gleich groß, siehe Fig. 16. An einigen jedoch herrscht das Hexaëder bedeutend vor, Fig. 15. In beiden Fällen sind die Hexaëderflächen gestreift.

Typus 3. Eine Combination von  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $e\{210\}$  und  $i\{211\}$

ist für diesen Typus sehr charakteristisch. Unter den obigen Formen ist  $a\{100\}$  immer am größten entwickelt, wie dies Fig. 17 veranschaulicht. Das Hexaëder ist wiederum gestreift.

Typus 4. Dieser Typus zeigt mehr Formen als Typus 3, indem  $a\{100\}$  (gestreift),  $o\{111\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $p\{221\}$ ,  $i\{211\}$  und  $m\{311\}$  auftreten. Fig. 18 zeigt die Ausbildung der obigen Formen an Krystallen dieses Typus.

Typus 5. Hier herrscht das Hexaëder  $a\{100\}$  wieder vor. Dieser Typus zeigt eine Combination von  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $f\{221\}$ ,  $m\{311\}$ ,  $e\{210\}$  und  $s\{321\}$ . Dieser Typus der Ausbildung, Fig. 19, ist ein ungewöhnlicher und wurde nur einige Male beobachtet. An einigen Krystallen traten auch das Rhombendodekaëder  $\{110\}$  und die Pentagondodekaëder  $\{430\}$  und  $\{650\}$  auf.

Typus 6. An Krystallen dieser Art sind  $d\{110\}$  und  $a\{100\}$  die größten Formen. Dazu treten noch  $\vartheta\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $\alpha_1\{450\}$ ,  $o\{111\}$  und  $i\{211\}$  auf, wie dies Fig. 20 angibt. Die Flächen des Hexaëders sind nahezu streifungsfrei.

Typus 7. Hier herrscht das Rhombendodekaëder  $d\{110\}$  vor. In Combination mit demselben treten  $a\{100\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $\vartheta\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$  und  $o\{111\}$  auf. Die letzte Form kommt mit sehr kleinen Flächen vor. Fig. 21 zeigt diesen Typus der Ausbildung.

Typus 8. Das Oktaëder  $o\{111\}$  und das Rhombendodekaëder  $d\{110\}$  sind sehr groß entwickelt. Die anderen beobachteten Formen sind  $a\{100\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $i\{211\}$  und  $p\{221\}$ . Diese Combination ist in Fig. 22 wiedergegeben.

Typus 9. Hier herrscht  $d\{110\}$  bedeutend vor, jedoch ist  $o\{111\}$  ziemlich groß. Die anderen auftretenden Formen sind  $a\{100\}$ ,  $e\{210\}$ ,  $\vartheta\{430\}$ ,  $\nu\{650\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $m\{311\}$  und  $p\{221\}$ . In einigen Fällen wurde auch ein Dyakisdodekaëder, wahrscheinlich  $\{321\}$ , beobachtet, aber dies konnte nicht, wegen der Unvollkommenheit der Flächenausbildung dieser Formen, mit Sicherheit festgestellt werden. Krystalle, die diesen Typus besitzen, kommen häufig vor. Fig. 23 zeigt diese charakteristische Ausbildung.

Typus 10. Die Krystalle, welche hierher gehören, besitzen eine Ausbildung, welche große Ähnlichkeit mit Krystall Nr. 1 von Central City-Mine, Gilpin County, Colorado, aufweist, s. S. 145. Daher ist dieser Gruppe keine Figur beigelegt worden. Hier treten  $e\{210\}$  und  $a\{100\}$  groß auf. Dazu kommen noch  $d\{110\}$ ,  $\vartheta\{430\}$ ,  $i\{211\}$ ,  $m\{311\}$ ,  $o\{111\}$ , sowie auch das ungewöhnliche Pentagondodekaëder  $\{830\}$  vor. Diese letzte Form ist zuerst von Mauritz<sup>1)</sup> an dem Pyrit von Porkura, Comitatus Hunyad, Ungarn, beobachtet worden.

1) Diese Zeitschr. 1904, 89, 358.



Hier ist die Übereinstimmung der beobachteten und theoretischen Winkel ziemlich genau:

	Beobachtet:	Berechnet:
$(100) : (830) = 20^{\circ} 27'$		$20^{\circ} 33'$

Die Hexaëder-Pentagonododekaëderzone zeigt viele Streifungen, aber nur die Formen, die man leicht als sicher ansehen konnte, wurden berücksichtigt.

#### Chemische Zusammensetzung.

Die angewandten Methoden sind schon S. 148 und 150 angedeutet worden. Die Analyse einer Anzahl gut ausgebildeter Krystalle dieser Localität war wie folgt:

	I.	II.	Mittel:
<i>Fe</i>	46,34	46,39	46,35
<i>S</i>	53,06	53,44	53,08
Rückstand	0,54	0,52	0,53
	<hr/> 99,94	<hr/> 100,02	<hr/> 99,96

Der Rückstand ist zweifelsohne  $SiO_2$ , da Opal in inniger Mischung mit dem Pyrit in den Krystallaggregaten auftritt.

Dem Herrn Professor E. D. Campbell, Director des hiesigen chemischen Laboratoriums, möchten wir an dieser Stelle für seine Ratschläge bei den chemischen Analysen unseren besten Dank aussprechen.

Mineralogical Laboratory, University of Michigan.

## XII. Krystallographische Untersuchung der Dinitrobenzole und Nitrophenole.

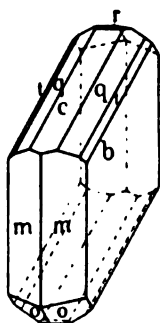
Von

Th. V. Barker in Oxford.

(Mit 8 Textfiguren.)

### 1. Orthodinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_{1,2}$ .

Fig. 4.



Diesen Körper hat bereits Bodewig (Pogg. Ann. 1876, 158, 239) goniometrisch untersucht.

Habitus: Tafelig nach der Symmetrieebene (Fig. 4).

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,6112 : 1 : 0,5735; \quad \beta = 112^\circ 7'.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{102\}$ ,  $o\{111\}$ .

Ich erhielt Krystalle von Herrn Prof. Körner, an denen eine neue Form  $t\{021\}$  beobachtet wurde.

Winkeltabelle (Bodewig).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$59^\circ 2'$	—
$b : q = (010) : (011)$	$62^\circ 9'$	—
$q : m = (011) : (110)$	$58^\circ 44'$	—
$q : r = (011) : (\bar{1}02)$	$38^\circ 36'$	$38^\circ 34'$
$q : o = (011) : (\bar{1}11)$	$46^\circ 57'$	$47^\circ 11'$
$o : b = (\bar{1}11) : (010)$	$63^\circ 56'$	$63^\circ 53'$
$m : o' = (110) : (11\bar{1})$	$51^\circ 44'$	$51^\circ 32'$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$57^\circ 22'$	$57^\circ 35'$
$o : r = (\bar{1}11) : (\bar{1}02)$	$35^\circ 44'$	$35^\circ 53'$
$c : r = (001) : (\bar{1}02)$	$27^\circ 48'$	$27^\circ 50'$

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = (004) : (110) = 70^{\circ}56'$		$70^{\circ}53'$
$c : q = (001) : (011) \quad 27 \ 54$		$27 \ 54$
$b : t = (010) : (021) \quad 43 \ 20$		$43 \ 25$

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Basis.

Die optischen Eigenschaften wurden von E. Wichel (Dissertation Göttingen 1884; Ausz. diese Zeitschr. 11, 82) eingehend untersucht: Axenebene (010) für blau, senkrecht dazu für rot, negativ.  $2H_a = 6^{\circ}37' (Li)$ ,  $3^{\circ}26' (Na)$ ,  $5^{\circ}23' (Tl)$ ,  $14^{\circ} (Cu)$ .  $2V_a = 8^{\circ}30' (Li)$ ,  $5^{\circ}42' (Na)$ ,  $7^{\circ}44' (Tl)$ ,  $16^{\circ} (Cu)$ .

Eine Hauptschwingungsrichtung in der Symmetrieebene bildet für Gelb  $65^{\circ}48'$  mit der Verticalaxe im spitzen Winkel  $\beta$  (Bodewig).

Specifisches Gewicht bestimmt mit der Westphalschen Wage und Thouletschen Lösung bei  $17^{\circ} = 1,565$ .

Molekularvolum: 407,42.

Topische Axen:  $\chi = 4,2270$ ,  $\psi = 6,9159$ ,  $\omega = 3,9663$ .

## 2. Metadinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_{1,3}$ .

Von Bodewig gemessen (loc. cit.).

Habitus: Tafelig nach  $b\{010\}$  (Fig. 2).

Krystalssystem: Rhombisch.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,5302 : 1 : 0,2855.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $k\{140\}$ ,  $l\{1.14.0\}$ .

Winkeltabelle (Bodewig).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 55^{\circ}47'$		$55^{\circ}52'$
$n : n = (120) : (1\bar{2}0) \quad 93 \ 20$		$93 \ 22$
$k : k = (140) : (1\bar{4}0) \quad 129 \ 32$		$129 \ 30$
$l : l = (1.14.0) : (1.\bar{1}\bar{4}.0) \quad 164 \ 28$		$164 \ 40$
$b : q = (010) : (011) \quad *74 \ 4$		—
$a : r = (100) : (101) \quad *61 \ 42$		—
$q : r = (011) : (101) \quad 32 \ 42$		$32 \ 9$
$r : k = (101) : (140) \quad 78 \ 46$		$78 \ 20$
$r : n = (101) : (120) \quad 71 \ 5$		$71 \ 4$
$r : m = (101) : (110) \quad 65 \ 7$		$65 \ 44$

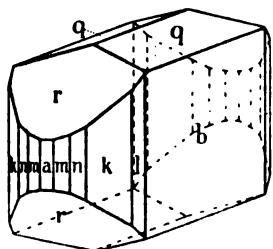
Axenebene (100); Doppelbrechung negativ.

Spaltbarkeit: keine bemerkbar.

Spec. Gewicht bei  $17^{\circ} = 1,546$ . Molekularvolumen: 408,70.

Topische Axen:  $\chi = 8,9549$ ,  $\psi = 4,7479$ ,  $\omega = 2,5566$ .

Fig. 2.

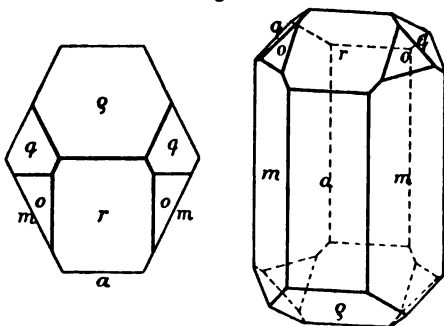


### 3. Paradinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ <sup>1,4</sup>

Von Bodewig gemessen.

Habitus: Prismatisch infolge einer Verlängerung nach der verticalen Axe.

Fig. 3.



Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 2,0383 : 1 : 1,0432;$$

$$\beta = 92^\circ 18'.$$

Beobachtete Formen:

$$a\{100\}, m\{110\}, r\{101\},$$

$$q\{101\}, q\{011\}.$$

Ich erhielt ein Präparat von Herrn Prof. Körner und fand eine neue Form  $o\{111\}$  an Krystallen, die aus Alkohol erhalten wurden; der Habitus dieser Krystalle ist in Fig. 3 gegeben.

Winkeltabelle (Bodewig).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 127^\circ 37'$	$127^\circ 42'$
$a : m = (100) : (110)$	$*63 \ 51$	—
$a : r = (100) : (101)$	$*61 \ 5$	—
$a : q = (100) : (10\bar{1})$	$64 \ 42$	$64 \ 43$
$r : q' = (101) : (\bar{1}01)$	$*54 \ 12$	—
$m : r = (110) : (101)$	$77 \ 43$	$77 \ 42$
$r : q = (101) : (011)$	$51 \ 38$	$51 \ 46$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$92 \ 22$
$m : q = (110) : (011)$	$48 \ 45$	$48 \ 42$
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	$50 \ 46$	$50 \ 32$
$r : o = (101) : (111)$	$42 \ 20$	$42 \ 24$
$o : q' = (111) : (\bar{1}01)$	$64 \ 17$	$64 \ 24$

Axenebene (010); eine Hauptschwingungsrichtung für Gelb macht mit der Verticalaxe einen Winkel von  $38^\circ 30'$  im stumpfen Axenwinkel; durch  $a$  und  $r$  ist je eine Axe sichtbar (Bodewig).

Spaltbarkeit unvollkommen nach  $a$ , sehr vollkommen nach  $r$  und  $r'$ .

Spec. Gewicht bei  $17^\circ = 1,587$ . Molekularvolumen: 105,89.

Topische Axen:  $\chi = 7,5044$ ,  $\psi = 3,6804$ ,  $\omega = 3,8394$ .

#### 4. Orthonitrophenol $C_6H_4(OH)NO_2$ .

Von Groth gemessen (Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 3, 451).

Habitus: Prismatisch.

Krystalssystem: Rhombisch.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,873 : 1 : (0,60 ?)$ .

Mehrere Versuche, Krystalle mit Endflächen zu erhalten, waren ganz erfolglos.

Spec. Gewicht bei  $14^0 = 1,484$ . Molekularvolumen: 93,70.

#### 5. Kaliumsalz des Orthonitrophenols $C_6H_4(OK)NO_2 \cdot aq$ (gemeinsam mit Herrn R. C. Spiller.)

Wegen der großen Tendenz, übersättigte wässrige Lösungen zu bilden, sind meßbare Krystalle dieses Salzes schwer zu erhalten. Trotzdem ist das Wachstum außerordentlich schön, wenn es im polarisierten Lichte beobachtet wird, und empfiehlt sich sehr zum Vorlesungszwecke.

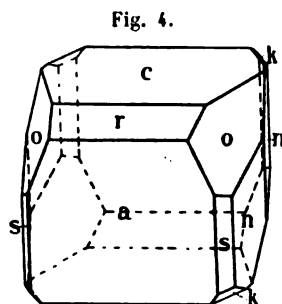
Der Habitus ist in Fig. 4 gegeben; die mikroskopischen Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe.

Krystalssystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 2,3456 : 1 : 2,2694;$$

$$\beta = 102^0 48'.$$



Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{102\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $s\{320\}$ ,  $k\{324\}$ .

Winkeltabelle.

	Nr.	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	24	$77^0 4' - 77^0 17'$	$*77^0 12'$	—
$a : r = (100) : (102)$	19	$53 58 - 54 18$	$54 7$	$54^0 7\frac{1}{2}'$
$r : c = (102) : (001)$	19	$22 48 - 23 15$	$*23 4\frac{1}{2}$	—
$a : s = (100) : (320)$	5	$57 4 - 57 17$	$57 10$	$56 45$
$a : n = (100) : (120)$	9	$77 25 - 78 16$	$77 48$	$77 40$
$a : o = (100) : (111)$	25	$62 56 - 64 24$	$*63 49$	—
$a : k = (100) : (324)$	5	$70 32 - 71 15$	$70 55$	$71 8$
$r : o = (102) : (111)$	17	$56 6 - 57 2$	$56 45$	$56 30$
$r : n = (102) : (120)$	7	$82 40 - 83 22$	$82 49$	$82 49$
$r : k = (102) : (324)$	4	—	$71 49$	$71 29$
$c : o = (001) : (111)$	12	$62 44 - 63 41$	$63 24$	$63 13$
$c : n = (001) : (120)$	6	$87 3 - 88 0$	$87 27$	$87 18$

	Nr.	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$c : s = (004) : (320)$	4	—	82° 9'	83° 4'
$c : k = (004) : (\bar{3}24)$	4	—	57 50	57 25
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	5	68° 43'—69° 40'	69 43	69 36
$o : n = (111) : (\bar{1}20)$	3	44 20—45 19	44 44	44 55
$n : k = (120) : (\bar{3}24)$	4	—	54 4	54 22
$n : k = (\bar{1}20) : (\bar{3}24)$	4	—	39 37	40 18

Spaltbarkeit vollkommen nach  $a(100)$ .

Axenebene (040); durch  $a$  und  $c$  ist je eine Axe sichtbar; die Mittellinie (wahrscheinlich erste), die schief durch  $r$  heraustritt, ist negativ. Axenwinkel für blau viel größer als für rot; Doppelbrechung außerordentlich stark.

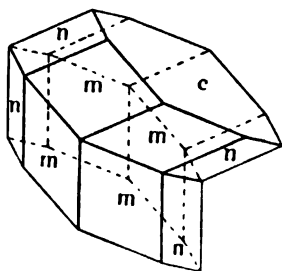
Spec. Gewicht bei 20° = 1,657. Molekularvolumen: 117,80.

Topische Axen:  $\chi = 6,6412$ ,  $\psi = 2,8314$ ,  $\omega = 6,4246$ .

## 6. Metanitrophenol $C_6H_4(OH)NO_2$ .

Dieser Körper soll früher von Fels (diese Zeitschr. 1900, 32, 374) gemessen und zwar hexagonal gefunden worden sein. Bei seinem gemessenen Präparate fand ich aber nicht den richtigen Schmelzpunkt; es war also nicht Metanitrophenol.

Fig. 5.



Das Präparat, das zur kristallographischen Untersuchung diente, war von mir selbst nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Metanitrilanilin dargestellt.

Habitus: Tafelig nach der Basis.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 1,8446 : 1 : ?; \beta = 120^\circ 24'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{004\}$ ,  $n\{240\}$ ,  $m\{110\}$ .

Die Krystalle waren fast immer Zwillinge nach  $c(004)$  (Fig. 5).

### Winkeltabelle.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = (004) : (110)$	$= 74^\circ 20'$	$74^\circ 25'$
$c : n = (004) : (240)$	$*66 \ 43$	—
$n : n = (240) : (2\bar{4}0)$	$*77 \ 2$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	$115 \ 45$
$n : m = (240) : (110)$	$49 \ 34$	$49 \ 24$
$n : n' = (\text{Zwilling})$	$47 \ 4$	$46 \ 34$

Eine Hauptschwingungsrichtung macht mit der Verticalaxe einen Winkel von  $58^{\circ} 30'$  im stumpfen Axenwinkel  $\beta$ . Doppelbrechung schwach.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis, weniger vollkommen nach der Symmetrieebene.

Spec. Gewicht bei  $20^{\circ} = 1,485$ . Molekularvolumen: 93,64.

## 7. Paranitrophenol $C_6H_4(OH)NO_2$ .

Krystalle dieses Körpers hat zuerst Kokscharow untersucht (Bull. phys. math. St. Pétersbourg 1858, 17), der zwei Formen beschrieb; später hat Lehmann (diese Zeitschr. 1877, 1, 45) die Dimorphie dieses Körpers bestätigt.

Fig. 6.

### 1. Labile Modification.

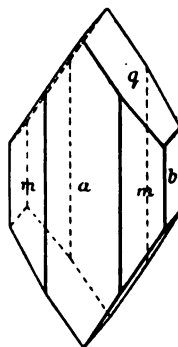
Die untersuchten Krystalle waren aus Toluol bei Temperaturen höher als  $65^{\circ}$  erhalten.

Habitus: Kurzprismatisch (Fig. 6).

Krystalssystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,3398 : 1 : 1,3836; \quad \beta = 106^{\circ} 55'.$$



Beobachtete Formen:  $q\{044\}$ ,  $b\{040\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ .

#### Winkeltabelle.

	Beobachtet:	Berechnet:	Koks. Beob.:
$q : q = (044) : (0\bar{4}4) =$	$*105^{\circ} 51' 40''$	—	$105^{\circ} 23'$
$b : m = (040) : (110)$	$*71 \ 59 \ 30$	—	—
$m : q = (110) : (044)$	$*65 \ 34 \ 30$	—	$65 \ 23$
$m : q = (110) : (0\bar{4}4)$	$94 \ 30$	$94^{\circ} 35'$	$94 \ 34$
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$36 \ 2$	$36 \ 4$	$36 \ 15$

Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene unvollkommen.

Spec. Gewicht bei  $16^{\circ} = 1,495$ . Molekularvolumen: 93,04.

Topische Axen:  $\chi = 2,0093$ ,  $\psi = 5,9132$ ,  $\omega = 8,1824$ .

### 2. Stabile Modification.

Krystalle aus Toluol bei Temperaturen niedriger als  $65^{\circ}$ .

Habitus: Kurzprismatisch mit  $o\{121\}$  gut ausgebildet.

Krystalssystem: Monoklin.

Axenverhältnis:

$$a : b : c = 0,6594 : 1 : 0,8416; \quad \beta = 53^{\circ} 24' 30''.$$

Beobachtete Formen:  $o\{121\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{040\}$ ,  $c\{004\}$ ,  $r\{101\}$ .

Einen typischen Krystall aus Toluol stellt Fig. 7 dar; Fig. 8 einen aus wässriger Lösung erhaltenen Krystall (Kokscharow).

Fig. 7.

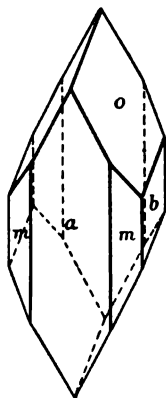
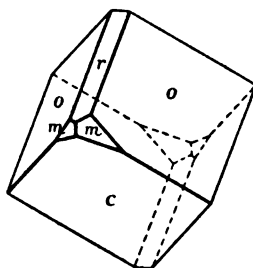


Fig. 8.



## Winkeltabelle.

	Barker.		Kokscharow.	
	Beobachtet:	Berechnet:	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*55^{\circ} 48'$	—	$*55^{\circ} 42'$	—
$o : o = (121) : (\bar{1}\bar{2}\bar{1})$	$*104 \ 11$	—	$*104 \ 24$	—
$a : o = (100) : (121)$	$*66 \ 36$	—	—	—
$m : o = (110) : (\bar{1}\bar{2}\bar{1})$	$88 \ 58$	$89^{\circ} \ 0'$	$88 \ 51$	$88 \ 36$
$m : o = (110) : (121)$	$44 \ 1$	$43 \ 57$	$44 \ 1$	$44 \ 26$
$c : o = (004) : (121)$	—	$81 \ 58$	$*81 \ 51$	—
$c : r = (004) : (101)$	—	$76 \ 51$	$76 \ 55$	$76 \ 38$
$c : m = (004) : (110)$	—	$121 \ 47$	$121 \ 51$	$122 \ 14$

Meine berechneten Werte stimmen also ganz gut mit den von Kokscharow beobachteten überein.

Axenebene (010); die erste Mittellinie macht mit der Verticalaxe einen Winkel von  $2^{\circ}$  im stumpfen Axenwinkel (Lehmann); Doppelbrechung sehr stark.

Spaltbarkeit nach dem Prisma vollkommen.

Spec. Gewicht bei  $20^{\circ} = 1,479$ .

Die topischen Axen wurden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{2V}{ac \sin \beta}}, \quad \chi = a\psi, \quad \omega = c\psi.$$

$$\chi = 4,9460, \quad \psi = 7,5008, \quad \omega = 6,3126.$$



### 8. Dinitrophenole $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$ .

Das  $\alpha$ -Dinitrophenol ist von Fels gemessen. Ich habe seine Messungen bestätigt und eine neue Form  $r\{104\}$  beobachtet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$r : m = (104) : (110) =$	$45^\circ 48'$	$45^\circ 58'$
$r : t = (104) : (032) =$	$59\ 49$	$59\ 28$

Spaltbarkeit sehr unvollkommen nach  $m$  (Fels) und  $t$  (Barker).

Trotz vieler Bemühungen konnte ich nicht meßbare Krystalle der anderen Dinitrophenole beschaffen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Groth, unter dessen Leitung vorliegende Untersuchung im Winter 1902—1903 entstand, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mineralogisches Institut  
München.

University Museum  
Oxford.

# XIII. Über zwei Baryte vom Comitát Gömör.

Von

K. Zimányi in Budapest.

(Hierzu Tafel IV und 4 Textfiguren.)

Die folgende Mitteilung bezieht sich auf den krystallisierten Baryt von Dernő und Alsósajó; von beiden Fundorten sind die Krystalle nicht flächenreich, durch Schönheit auch nicht auffallend, aber wegen der bei den ungarischen Baryten seltenen Ausbildung bemerkenswert.

In den Eisensteingruben von Dernő kommen sehr wenige Minerale vor, in der Literatur<sup>1)</sup> findet man kaum einige Daten. Schmidt<sup>2)</sup> erwähnt, daß im Jahre 1878 in der Clementi-Grube auf Brauneisenstein Wolnyn gefunden wurde.

Im Sommer des verflossenen Jahres 1906 kam in der Spateisensteingrube Baryt vor, von dem ein Exemplar Herr Bergverwalter Ferdinand Krausz mir für die mineralogische Sammlung des ungarischen Nationalmuseums übergab. Der graulich- oder gelblichgrüne Baryt sitzt entweder unmittelbar auf dem Spateisenstein oder auf dem begleitenden Quarze; das Vorkommen ist ähnlich demjenigen von Dobsina<sup>3)</sup>. Die begleitenden Mineralien sind: Quarz, Eisenspat und Pyrit; die weißen oder farblosen Krystalle des Quarzes sind meistens verzerrt und kurzprismatisch, es sind Combinationen der Formen  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $p\{10\bar{1}1\}$ ,  $z\{01\bar{1}1\}$ , aus einem größeren ( $15 \times 10 \times 3$  mm) nach einer Prismenfläche dicktafeligen Krystalle waren noch einige kleine Flächen von  $s\{2\bar{1}\bar{1}1\}$  mit der charakteristischen Streifung zu beobachten, im Inneren des Quarzkrystalles waren dünne Eisenglanz-

1) G. Melczer, Mineralien des Comitatus Gömör; in dem Werke: G. Eisele, Monographie des Bergbaues der vereinigten Comitatus Gömör und Kishont. Selmeczbánya 1907, 538 S. Ungarisch.

2) Természettudományi Füzetek 1879, 8, 294.

3) G. Melczer, Baryt von Dobsina. Földt. Közlöny 1896, 20, 257. Ref. diese Zeitschr. 1899, 30, 183.

sch6ppchen eingewachsen. Zwischen den sehr stumpfen, gekr6ummtfl6chigen Eisenspatrhombo6dern sitzen kleine (0,5—1,5 mm) Pyritkryst6llchen, welche entweder nur die Form  $e\{210\}$  zeigen, oder es treten noch hinzu die kleinen Fl6chen von  $a\{100\}$  und  $o\{111\}$ .

Die Krystalle des Barytes sind mit einem Ende aufgewachsen, selten ihrer ganzen L6nge nach, in welchem Falle zuweilen beide Enden ausgebildet sind. Die Dimensionen der Krystalle variieren von 1 mm bis 50 mm, bei einer Breite von 0,5 mm bis 15 mm und Dicke von 0,5—8 mm; ihre L6nge 6berwiegt dreimal bis achtmal die Breite. Die gro6en Krystalle sind von dunklerer Farbe, undurchsichtig oder durchscheinend, die kleineren hingegen durchsichtig lichtgr6n, gelblich, manche beinahe farblos; vorsichtig, im Sande bis zur Rotglut erhitzt, verlieren die Krystalle ihre Farbe, die durchsichtigen werden wasserklar, die durchscheinenden wei6.

Der Habitus der Dern6er Krystalle ist brachydiagonal, die Combinationen sind einfach, nach ihrem Typus sind es langgestreckte Tafeln, brachydiagonale S6ulen und spie6ige Krystalle 6hnlich manchen Aragoniten, wie es die beistehenden Textfiguren und die Fig. 1—4 der Tafel IV zeigen. An sechszehn gemessenen Krystallen wurden folgende Formen gefunden:

$a\{100\}$	$\lambda\{210\}$
$b\{010\}$	$o\{011\}$
$c\{001\}$	$d\{102\}$
$m\{110\}$	$z\{111\}$ .

Fig. 1.

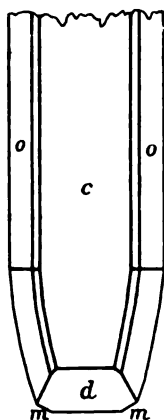


Fig. 2.

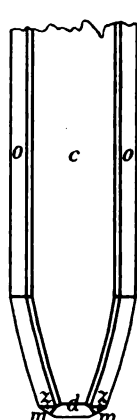


Fig. 3.

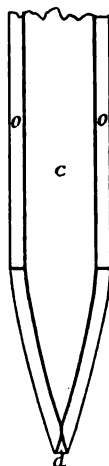
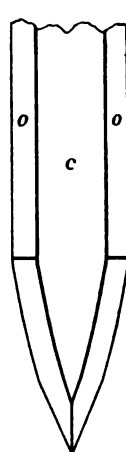


Fig. 4.



Die vorherrschende Form ist  $c\{001\}$ , mit gro6en Fl6chen sind entwickelt  $o\{011\}$  und oft eine Brachypyramide. Die Basis ist gestreift parallel zu den Fl6chen des Spaltungsprismas, oder gest6rt durch sehr stumpfe vicinale

Pyramidenflächen der Hauptreihe; oft sieht man eine sehr stumpfe Kante ihrer ganzen Länge nach hinziehen, so daß die Basis eigentlich durch zwei vicinale Brachydomenflächen ersetzt ist. Die Flächen der Form  $o\{041\}$  sind ebenfalls gestört, gewöhnlich gestreift parallel den Kanten  $[041:441]$  oder  $[041:440]$  und auch etwas gekrümmt. Die übrigen Formen haben glatte Flächen, und mit Ausnahme der Querfläche  $a\{400\}$ , welche oft matt ist, spiegeln sie gut. Die gemessenen Normalwinkel sind:

	Gemessen:	$n$	Berechnet <sup>1)</sup> :
$d:d' = (102):(10\bar{2}) = 102^\circ 45'$		5	$102^\circ 17' 4''$
$a:d = (100):(102)$	51 7	4	51 8 32
$o:c = (041):(004)$	52 26	14	52 43 8
$c:b = (004):(040)$	90 8	4	90 0 0
$m:m' = (110):(1\bar{1}0)$	78 24	2	78 22 26
$\lambda:m = (240):(440)$	17 40	2	17 0 40
$x:c = (444):(004)$	64 17	2	64 18 43
$x:o = (444):(044)$	44 15	4	44 18 20

An den spießigen Krystallen gehen die Flächen des Domas  $o\{041\}$  in die gekrümmten einer langgestreckten Brachypyramide über; diese Krystalle sind insofern ähnlich dem V. Typus der Mieser<sup>2)</sup> Baryte, als an den verschiedenen Krystallen ihre Indices andere sind, und die  $[o:c]$ -Kanten nicht selten von schmalen, ebenfalls gekrümmten Domenflächen abgestumpft werden; diese gehen auch in Pyramidenflächen über, welche die von der dominierenden Brachypyramide und Basis gebildeten Kanten modifizieren. Die großen Brachypyramiden liegen in der Zone  $[041:441 = 01\bar{1}]$  oder  $[041:440 = 11\bar{1}]$ , bei den spießigen Krystallen sind sie gestreckter, wenn an den tafeligen Krystallen ausgebildet, sind sie klein und weniger gestreckt (Fig. 4 auf Taf. IV). Aus den in folgender Tabelle zusammengestellten annähernden Messungen leitete ich die Zeichen der nächstliegenden, einfachen Formen ab, da die complicierteren Indices  $\{4.43.43\}$ ,  $\{2.44.44\}$ ,  $\{3.44.8\}$  und  $\{3.28.25\}$  bei derartigen schlechten Reflexen, wie diese Flächen liefern, gar keinen Wert haben.

Von den Domen wurde  $\{025\}$  von Hamberg<sup>3)</sup> an den Baryten von Harstigen beobachtet und durch Schimmermessung bestimmt.

	Gemessen:	Berechnet:
$(004):(015) = 15^\circ 22' \text{ ca.}$		$14^\circ 43'$
$: (025)$	28 7 -	27 43

1) Denkschriften d. kais. Akad. d. Wiss. 1872, 32, 30.

2) Abhandl. d. böhm. Akad. 1903, 10, Nr. 49. Ref. diese Zeitschr. 44, 80.

3) Geolog. Fören. Förh. 1889, 11, 25—32 und 242—237. Ref. diese Zeitschr. 1891, 19, 404—405.

	Gemessen:	Berechnet:
(004):(057) =	43° 4' ca.	43° 40'
(133):(011)	46 42 -	48 4
: (004)	54 56 -	54 50
(155):(011)	40 5 -	44 3
(143):(004)	62 43 -	64 32
: (011)	46 56 -	44 6
(198):(402)	443 47 -	443 32

In den Fig. 1—4 der Taf. IV sind einige gut ausgebildete Krystalle, in den Textfiguren einige spießförmige Krystalle abgebildet.

Auf meine Bitte hatte Herr J. Loczka die Gefälligkeit, diesen Baryt qualitativ zu prüfen; er konnte etwas *Ca*, spectroscopisch jedoch kein *Sr* nachweisen.

Der blättrige oder spätige Baryt von Alsósajó ist aus den Arbeiten Esmarks<sup>1)</sup>, Beudants<sup>2)</sup> und v. Cottas<sup>3)</sup> genügend bekannt; selten findet man in den Gangspalten auf den Baryt aufgewachsen weiße oder wasserklare Kryställchen, deren größte Dimensionen 2—3 mm kaum überschreiten. Die untersuchten Krystalle stammen von einem Handexemplare, nach ihrer Ausbildung konnte ich drei verschiedene Combinationstypen unterscheiden. Es finden sich rhombische Tafeln, ähnlich wie die meisten ungarischen Baryte, aber die Kanten [004:110] werden nicht von der so häufigen Grundpyramide  $\pi\{111\}$ , sondern von  $\nu\{115\}$  abgestumpft (Fig. 5, Taf. IV). Gewöhnlicher sind die dicktafeligen und nach der Brachydiagonale verlängerten Krystalle; wenn das Doma {011} mit breiteren Flächen auftritt, werden sie prismatisch; auch an diesem Typus fehlt  $\pi\{111\}$  oder st mit kleineren Flächen als  $\nu\{115\}$  ausgebildet (Fig. 6—7, Taf. IV). Vereinzelt finden sich auch nach der Makrodiagonale gestreckte Krystalle mit prismatischem Habitus (Fig. 8, Taf. IV). Von den beobachteten Formen sind die zwei mit \* bezeichneten Domen neu; das Brachydoma {047} war an den rhombischen Tafeln, das Makrodoma {407} an den langen, tafelförmigen Krystallen je zweimal mit schmalen, glänzenden Flächen ausgebildet. Die Form  $V\{307\}$  ist schon von den Harzer Baryten<sup>4)</sup> bekannt, an einem Krystalle habe ich eine breite, vollkommen glänzende Fläche (Fig. 7, Taf. IV) beobachtet, trotzdem erreichte die Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung  $\frac{1}{2}^\circ$ .

1) Kurze Beschreibung einer mineralogischen Reise durch Ungarn usw., Freiberg 1798, 189—190.

2) Voyage minéral. et géol. en Hongrie, Paris 1822, 2, 83—84.

3) Die Erzlagerstätten Ungarns usw., Freiberg 1862, 124. — Vergl. auch V. von Zepharovich, Mineral. Lexikon usw., Wien 1, 480; 2, 50.

4) Zeitschr. f. d. gesamten Naturwiss. 1888, 61, 143—205. Ref. diese Zeitschr. 1894, 18, 289.

Es wurden folgende 14 Formen nachgewiesen:

$a\{100\}$	$l\{104\}$
$b\{010\}$	$V\{304\}$
$c\{001\}$	$d\{102\}$
$m\{110\}$	$\ast\{407\}$
$n\{120\}$	$u\{101\}$
$\ast\{047\}$	$v\{115\}$
$o\{011\}$	$x\{111\}$

Die Flächen spiegelten gut, diejenigen von  $v\{115\}$  etwas schwach, an den rhombischen Tafeln war die Endfläche nahe der Peripherie gerieft parallel zu den Flächen des Spaltungsprismas, nur in der Mitte glatt.

Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

	Beobachtet:	$n$	Berechnet:
$m : m' = (110) : (1\bar{1}0) = 78^\circ 20'$		3	$78^\circ 22' 26''$
$a : m = (100) : (110)$	39 11	1	39 11 13
$b : n = (010) : (120)$	31 37	1	31 34 22
$(047) : (001)$	36 48	2	36 53 28
$o : c = (011) : (001)$	52 40	4	52 43 8
$l : c = (104) : (001)$	21 53	2	21 56 30
$V : c = (307) : (001)$	35 7	1	34 37 42
$d : c = (102) : (001)$	38 54	5	38 54 28
$(407) : (001)$	42 33	2	42 38 18
$u : c = (101) : (001)$	58 12	5	58 10 36
$v : c = (115) : (001)$	22 37	3	22 34 37
$x : c = (111) : (001)$	64 18	2	64 18 43
$o : d = (011) : (102)$	61 53	2	61 54 23
$o : l = (011) : (104)$	55 51	1	55 48 58
$o : v = (011) : (115)$	41 10	1	41 12 28
$v : v' = (115) : (1\bar{1}5)$	28 12	1	28 4 42

Herrn Hofrat Prof. Dr. J. Krenner spreche ich auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus, daß er mir im mineralogischen Institute der Budapester Universität das Ausführen dieser Arbeit gestattete.

Budapest, im September 1907.

## XIV. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

---

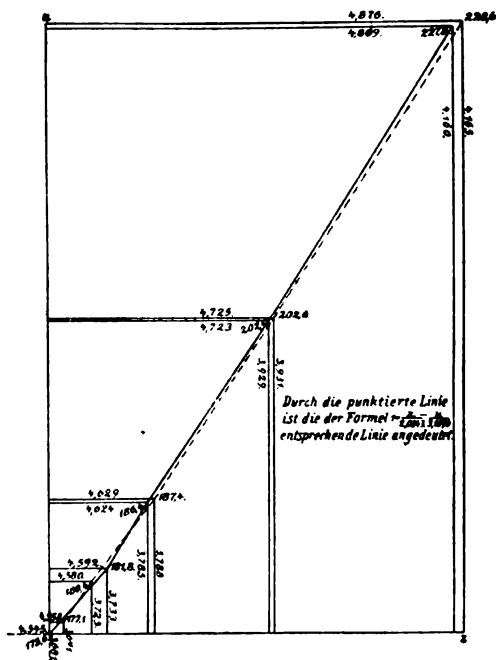
### 1. P. Sustschinsky (in St. Petersburg): Historische Notiz, betreffend die Frage der „topischen Axen“.

In letzter Zeit ist in der Krystallographie, nach den Arbeiten von F. Becke, W. Muthmann, A. E. Tutton, E. H. Kraus und G. Mez u. a. ein großes Interesse für die Frage der sogenannten »topischen Axen« und die damit verbundenen Fragen der Morphotropie, des Isomorphismus usw. entstanden (siehe die letzten Werke von Prof. P. v. Groth, »Einleitung in die chemische Krystallographie« 1904 und »Chemische Krystallographie« I. Teil, 1906).

In der vorliegenden Notiz möchte ich darauf hinweisen, daß schon in den fünfziger Jahren des 19. Jahrhunderts die betreffende Frage von einem russischen Gelehrten behandelt wurde, was vielleicht vielen Krystallographen wegen der geringen Verbreitung der russischen Sprache unbekannt blieb. In dem russischen »Berg-Journal« (Gornij-Journal) 1858, 1, 46—67 (mit einer Tafel) ist nämlich eine Abhandlung von Bergingenieur Poletika 2 enthalten, die den Titel »Über die Beziehung zwischen den spezifischen Volumina und Krystallform der Mineralien« führt. Ich will nun kurz den Inhalt dieser für die damalige Zeit sehr bemerkenswerten Abhandlung wiedergeben, da die darin behandelte Frage den »topischen Axen« äußerst nahe steht. Zuerst geht Verf. von der Carbonatreihe: Plumbocalcit-Kalkspat-Ankerit-Dolomit-Eisenspat-Bitterspat-Zinkspat aus und weist, deren Rhomboëderwinkel vergleichend, darauf hin, daß in dieser Reihe das entsprechende Grundrhomboëder um so stumpfer, je kleiner das spezifische Volumen des Minerals wird. Weiter sagt Verf. (S. 52): »Aber bis jetzt hat Niemand versucht, das Gesetz der Änderung der Krystallvolumina bei Substitutionen abzuleiten und zwar deswegen, weil keine Einheit zum Vergleiche der Krystallgestalten gewählt wurde« und bemerkt weiter, daß als solche Einheit das spezifische Volumen (durch Dividieren vom Molekulargewicht durch die Dichte erhalten) angenommen werden kann. Von der Annahme ausgehend, daß die Änderung der Krystallform isomorpher Mineralien nur von der Änderung des spezifischen Volumens abhängen könne, kommt Verf. zu folgendem Gedanken: »Wenn man nach den Winkelmessungen die den spezifischen Volumina von jedem der isomorphen Mineralien entsprechenden Kanten- und Axendimensionen berechnet, so kann man aus dem Vergleiche der entsprechenden Axen das empirische Gesetz der Änderung der Krystallform bei den Substitutionen ableiten.« Um solche Berechnungen für die mit Kalkspat isomorphen Mineralien auszuführen, mußte Verf. sich mit mittleren Werten vieler Krystallmessungen begnügen. Für die Atomgewichte benutzte er die Regel und Zahlen, die in der Abhandlung von D. Mendelejeff »Über die spezifischen Volumina« (Berg-Journal 1856)

enthalten sind. Die Resultate der Berechnungen des Verfassers sind auf der zur Abhandlung beigelegten Tafel angedeutet und die dazu benutzten Formeln, sowie die Art deren Ableitung sind in dem Anhang auseinander gesetzt.

Um aus den erhaltenen Resultaten das Gesetz der Axenverlängerung des sturopfen Rhomboëders bei der Vergrößerung des spezifischen Volumens der isomphen kohlelsauren Verbindungen abzuleiten, benutzte Verf. eine graphische Methode, indem er die, der Hälfte der Hauptaxe (Verticalaxe) des Rhomboëders



entsprechenden Verlängerungen (1/2) auf der Ordinatenaxe und die der Hälfte einer der horizontalen Axen entsprechenden Verlängerungen (x) auf der Abscissenaxe aufträgt (wie es auf der anbei verkleinerten reproducirten Fig. 4 der Taf. II der Abhandlung zu sehen ist). Da die Linie, die die Schnittpunkte der nach dem spezifischen Volumen jedes Minerals berechneten Axen verbindet, beinahe eine gerade Linie ist, wie es auf der Zeichnung zu sehen ist, so nahm Verf. die Gleichung der geraden Linie für den Ausdruck des Gesetzes der Axenverlängerung an und fand nach der Methode der kleinsten Quadrate, daß »das empirische Gesetz der Krystallausdehnung, oder, was das Gleiche ist, der Axenverlängerung bei den Substitutionen für die kohlelsauren Verbindungen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{PbO}$  sich durch die folgende Formel ausdrücken läßt:

ungen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{PbO}$  sich durch die folgende Formel ausdrücken läßt:

$$v = \frac{x}{2,0843} - \frac{u}{3,1096} \quad (A)$$

Verf. stellt die Frage, ob dieses Gesetz für alle Mineralien, die eine ähnliche Krystallform besitzen, gilt, oder nur für solche, die unter einander allmähliche Übergänge bilden und deren Moleküle sich substituieren können. Nach der Meinung des Verfassers kann diese Frage nur dann gelöst werden, wenn ähnliche, wie die vom Verf. ausgeführten Berechnungen, für viele andere Mineralien wiederholt werden und wenn »die Mineralogen als Regel annehmen werden, chemische Zusammensetzung, Dichte und Krystallwinkel an denselben oder ganz ähnlichen Krystallen zu bestimmen«. Verf. gibt aber jedenfalls zu, daß bei einer größeren Zahl von Beobachtungen dieses empirische Gesetz von dem durch die Gleichung (A) ausgedrückten abweichen könne.

Damit schließe ich das kurze Referat über Poletikas Abhandlung, die, meiner Ansicht nach, ein gewisses historisches Interesse hat, da der Verf. in der zu behandelnden Frage dieselbe Bahn einschlägt, die wir in der Behandlung der sogenannten »topischen Axen« in der modernen Krystallographie finden.



**2. F. M. Jaeger (in Zaandam, Holland): Binäre Doppelverbindung von Silbernitrat und Silberjodid.**

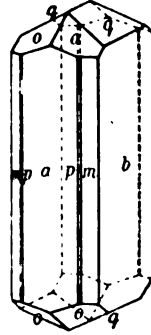
Aus wässriger Lösung von Silbernitrat, in welcher Silberjodid gelöst ist, scheiden sich farblose Krystalle des binären Complexes:  $2AgNO_3 + AgJ$ , vom Schmelzpunkte  $119,4^{\circ}C$ . ab, welche im Lichte bald schwarz werden.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,6638 : 1 : 0,3123.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$  und  $b\{010\}$ , beide sehr breit und glänzend, gewöhnlich ist  $a$  breiter als  $b$ ;  $m\{110\}$ , gut ausgebildet;  $p\{210\}$ , schmaler; beide Prismen sind gut meßbar;  $o\{111\}$  und  $q\{021\}$ , gleich stark und gut ausgebildet, etwas matter als  $p$  und  $m$  reflectierend; der Habitus ist kurzprismatisch nach der  $c$ -Axe mit geringer Abplattung nach  $\{100\}$ . Auch werden bisweilen feine Nadelchen gebildet, welche nach der  $c$ -Axe langprismatisch sind, mit  $\{110\}$  und  $\{021\}$  gut entwickelt, dagegen  $a$  und  $b$  sehr schmal. Sie sind im Aussehen so sehr von den vorigen Krystallen verschieden, daß man sie für Individuen einer heteromorphen Modification halten würde.

Aber die Untersuchung beweist, daß die beiden Krystallarten identisch sind.



	Gemessen:	Berechnet:
$a : o = (100) : (111) =$	$65^{\circ} 39'$	—
$b : o = (010) : (111) =$	$74^{\circ} 7'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$48^{\circ} 41'$	$48^{\circ} 42'$
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$31^{\circ} 47'$	$31^{\circ} 46'$
$b : q = (010) : (021) =$	$58^{\circ} 2'$	$58^{\circ} 0'$
$q : q = (021) : (0\bar{2}\bar{1}) =$	$63^{\circ} 32'$	$63^{\circ} 58'$
$b : m = (010) : (110) =$	$56^{\circ} 30'$	$56^{\circ} 25'$
$a : m = (100) : (110) =$	$33^{\circ} 30'$	$33^{\circ} 34'$
$a : p = (100) : (210) =$	$18^{\circ} 24'$	$18^{\circ} 21'$
$p : m = (210) : (110) =$	$38^{\circ} 7'$	$38^{\circ} 4'$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Auf  $a$ ,  $b$ ,  $p$  und  $m$  parallel orientierte Auslöschung.

## XV. Auszüge.

**1. Harr. Mc Allister Randall** (in ?): **Über den Ausdehnungscoefficienten von Quarz** (Phys. Rev. 1905, 20, 10—38).

Die Messung ist im wesentlichen nach der Methode von Fizeau in der Anordnung von Pulfrich (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1893, 18, 373) gemacht. Bestimmt wurde die Ausdehnung eines Quarzringes, der senkrecht zur optischen Axe geschliffen war; Höhe ca. 10 mm.

Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und ca. 505°; zur Messung der Temperatur dienten teils Quecksilberthermometer, teils Platinwiderstandsthermometer.

Die Resultate lassen sich durch zwei Interpolationsformeln darstellen:

I. zwischen Zimmertemperatur und 250°:

$$l_t = l_0(1 + 717,0 \cdot 10^{-8}t + 1,620 \cdot 10^{-8}t^2),$$

II. zwischen 250° und 470°:

$$l_t = l_0(1 + 1125 \cdot 10^{-8}t + 1,65 \cdot 10^{-8}(t - 250)t + \\ + 0,00566(t - 250)^2t + 0,0000134(t - 250)^3t)$$

oder wie Scheel:

$$l_t = l_0(1 + 7,170 \cdot 10^{-6}t + 0,0162 \cdot 10^{-6}t^2), \\ l_t = l_0(1 + 11,25 \cdot 10^{-6}t + 0,0165 \cdot 10^{-6}(t - 250)t + \\ + 0,0000566(t - 250)^2t + 0,000000134(t - 250)^3t).$$

Über 470° kann Randall seine Resultate nicht mehr durch eine Formel darstellen, was Randall mit Umwandlungserscheinungen im Quarz zu erklären sucht (ähnlich wie Le Chatelier).

Randalls Messungen im Intervall von 0° und 50° und im Intervall von 0° und 100° stimmen gut mit den von Benoit und Scheel gefundenen überein, wie folgende Tabelle (S. 35 des Originals) beweist (berechnet für die Längenzunahme eines Quarzstabes von 1 m):

Benoit	(0°—50°)	378,1 $\mu$	(0°—100°)	796,2 $\mu$ ,
Scheel		377,6 $\mu$		795,9 $\mu$ ,
Randall		378,7 $\mu$		798,0 $\mu$ .

Ref.: K. Stöckl.

**2. O. Lehmann** (in Karlsruhe): **Flüssige Misch- und Schichtkrystalle** (Ann. d. Phys. 1905, (4) 16, 460—466).

Es werden die Erscheinungen beschrieben, welche Mischungen von p-Methoxybenzaldazin oder Anisaldazin mit Methoxyzimmtsäure geben.

1) Es wurden unter Zusatz einer Spur Colophonium als Lösungsmittel flüssige Krystalle der Methoxyzimmtsäure hergestellt und in wachsendem Maße Anisaldazin zugesetzt (die Methoxyzimmtsäure immer in beträchtlichem Überschuß): dann nahm die Doppelbrechung mehr und mehr ab, so daß auch dicke Krystalltropfen nicht weiß oder gelblich, sondern in prächtigen Interferenzfarben erscheinen.

2) Bei jenem Mischungsverhältnis, bei dem die Tropfen zwischen gekreuzten Nicols schwarze Kreuze zeigen, tritt eine merkwürdige plötzliche Umwandlung der Krystalltropfen ein, »welche ihrer äußeren Erscheinung nach sehr an den plötzlichen Übergang eines festen krystallisierten Körpers in eine dimorphe Modification erinnert«.

Die Interferenzfarbe schlägt bald bei diesem, bald bei jenem Tropfen in eine andere um, während die schwarzen Kreuze, Büschel oder Bänder nahezu unverändert erhalten bleiben; und zwar geht die Interferenzfarbe stets (sprungweise) in eine solche von erheblich niedrigerer Ordnung über. Der Umschlag wird begünstigt, wenn ein noch nicht umgewandelter Tropfen mit einem umgewandelten in Berührung kommt.

3) Bei etwas größerem Gehalte der Mischung an Methoxyzimmtsäure ist die Umwandlung träger.

4) »Auf die erste Umwandlung folgt in der Regel alsbald eine zweite, die Tropfen werden ebenso plötzlich, wie sie zuvor ihre Farbe änderten, vollkommen schwarz, d. h. einfachbrechend.«

5) »Rückumwandlung durch Wiedererhitzen des Präparates ist im allgemeinen möglich, doch nicht immer.«

6) Die Ursache der eigentümlichen Umbildungen sieht Lehmann in folgendem: »Es scheint, daß die flüssig-krystallinischen Modificationen beider Substanzen nur in beschränktem Maße mischbar sind, daß sich also Mischungen von wenig Anisaldazin mit viel Methoxyzimmtsäure und solche von viel Anisaldazin mit wenig Methoxyzimmtsäure bilden können. Bei wenig Anisaldazin entstehen ausschließlich Krystalltropfen der ersten Art. Bei Überschreitung des maximalen Gehaltes »bilden sich bei fortschreitender Abkühlung Mischungen der zweiten Art, die sich aber nicht als selbständige Tropfen ausscheiden, sondern als dünne Haut auf der Oberfläche der zuerst entstandenen Krystalltropfen (Schichtkrystalle). Da nun die ganze Structur eines Krystalltropfens bedingt ist durch die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche, so muß durch diesen Überzug die ganze Structur der Tropfen geändert werden und damit auch die Lichtbrechung, d. h. die Interferenzfarbe. Das Schwarzwerden der Tropfen zwischen gekreuzten Nicols tritt vermutlich dann ein, wenn der Überzug so dick geworden ist, daß nicht mehr Kräfte, die sich durch Zusammenwirken der Kräfte beider Substanzen ergeben, sondern lediglich die Kräfte an der Oberfläche der Mischungen zweiter Art maßgebend sind.«

Ref.: K. Stöckl.

**3. F. Braun** (in Straßburg i. E.): **Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen** (Ebenda 278—284).

Braun hatte früher gezeigt, daß geschichtete Dielektrika, wenn ihre Structur

klein ist gegen eine Wellenlänge, sich elektrischen Wellen gegenüber verhalten wie ein homogenes, doppeltbrechendes Mittel. Hier werden folgende Beobachtungen mitgeteilt, welche von Braun unternommen wurden, das optische Analogon zu realisieren.

1) Vorgetauschte Doppelbrechung. Ein Bündel von möglichst geradlinigen, parallelen Glasfäden erscheint beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols im Polarisationsmikroskope hell und dunkel, wenn sich die Glasfäden in Luft, dagegen nicht, wenn sie sich in Cedernöl ( $n = 1,51$ ) und weit weniger als in Luft, wenn sie sich in Methylenjodid ( $n = 1,74$ ) befinden.

2) Geschichtete Dielektrika. Auf einer Glasplatte wurden sehr dünne Schichten von abwechselnd verschiedenem Brechungsindex aus Collodium ( $n = 1,517$ ) und Aloëharz ( $n = 1,56$ ) erzeugt, durch Eintauchen in eine sehr verdünnte Collodiumlösung, Trockenlassen, Eintauchen in eine alkoholische Lösung von Aloëharz usw. Derartig geschichtete Häute (etwa 1200 Schichten) zeigen im convergenten Lichte das Kalkspatkreuz; bei etwa 3000 Schichten erblickt man auch den ersten dunklen, bzw. hellen Ring. Wurden alle Zwischenschichten mit einem Gemisch von Petroleum und Schwefelkohlenstoff vom Brechungsexponenten des Collodiums ausgefüllt, so blieb die Erscheinung die gleiche.

Die Erscheinung änderte sich aber auch nicht, als zur Controlle statt der geschichteten dünnen Häutchen einfache Collodiumhäute derselben Dicke auf einander geschichtet wurden, während ein einziger, ebenso dicker Brocken eingetrockneten Collodiums keine Kalkspatfigur gab. Bei weiteren Versuchen wurden die Collodiumhäutchen durch Gelatinehäutchen ersetzt. (Versuche von Nörremberg, Bertin, Präparate von Steeg und Reuter.) Im allgemeinen Erscheinungen, wie sie zweiaxige Stoffe zeigen (herrührend von Spannungsunterschieden).

Braun suchte dann eine Doppelbrechung herstellen zu können, welche sicher nicht auf Spannungen, sondern auf eine Schichtung zweier Stoffe von verschiedenem Brechungsexponenten zurückzuführen ist. Hierbei kam er zu folgendem Versuche: Die Doppelbrechung, welche Gelatine beim Eintrocknen erhält, bleibt fast ungeändert, auch wenn sie nach tagelangem Liegen in Wasser vollständig weich geworden ist. Nachdem man eine Anzahl von Rhomben aus der Gelatine herausgeschnitten hat, ersetzt man das Wasser in der aufgequollenen Gelatine durch den optisch fast gleich dichten Methylalkohol, indem man die aufgequollene Gelatine in Methylalkohol legt. Fünf bis acht solcher Plättchen geben dann das schönste Bild eines zweiaxigen Krystalls. Einen Vergleich der Doppelbrechung dieser Gelatinepräparate mit der einiger Krystalle gestatten folgende Zahlen: Ebenso große Ringe, wie obiges Präparat von der Dicke 2,8 mm würde eine Apatitplatte von der Dicke 1,4 mm und eine Kalkspatplatte von der Dicke 0,4 mm geben.

Ref.: K. Stöckl.

4. Biernacki (in Warschau): Über einen Halbschattenanalysator (Ann. d. Phys. 1905, (4) 17, 180—185).

Hier wird eine einfache Halbschatteneinrichtung beschrieben, die sich leicht an jede bei den Spectrometern gewöhnlich vorhandene Polarisationsvorrichtung anbringen läßt. Dieselbe soll besonders zur Untersuchung des elliptisch polarisierten Lichtes dienen. Wird das zu untersuchende Licht durch einen Compensator in linear-polarisiertes verwandelt, so kann man zur Bestimmung der Lage der Polarisationsebene die gewöhnlichen Halbschattenmethoden anwenden. Biernacki bedeckt die eine Hälfte des Gesichtsfeldes beim Analysator durch die

Laurentsche Halbwellenplatte. »Der Hauptschnitt der Platte macht einen kleinen Winkel mit dem Hauptschnitte des analysierenden Nicols. Bei gleichmäßig beleuchtetem Gesichtsfelde und guter Homogenität des Lichtes kann die Genauigkeit der Bestimmung des Winkels der »hergestellten Polarisaton« der Genauigkeit der Sacharimeterbestimmungen gleich sein.«

Ref.: K. Stöckl.

**5. Th. Rotarski und S. F. Zemčuznyj** (in St. Petersburg): **Pyrometrische Untersuchung einiger „flüssiger“ Krystalle** (Ann. d. Phys. 1905, (4) 17, 185—189).

Das Ziel der Arbeit war, festzustellen, ob beim Trübwerden bzw. Festwerden der Schmelze die Wärmeausscheidung einem bestimmten Temperaturpunkte oder einem Temperaturintervalle entspricht. Als Thermoskop wurde ein selbstregistrierendes Pyrometer nach Kurnakow (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, 42, 184) benutzt. Die pyrometrischen Messungen wurden an Azoxyanisol und Azoxyphenetol durchgeführt. Aus ihren Versuchen schließen die Verf., daß die selbsttätig aufgezeichneten Temperaturcurven von Azoxyanisol und Azoxyphenetol zugunsten der Emulsionstheorie sprechen.

Ref.: K. Stöckl.

**6. F. Braun** (in Straßburg i. E.): **Optische Doppelbrechung in isotropen geschichteten Medien** (Ebenda 364—367).

Hier ist am Tabaschir gezeigt, daß zwei isotrope Medien durch geeignete Verteilung in einander einen neuen Körper darstellen, der sich gegen optische Wellen ebenso wie ein homogener doppeltbrechender Körper verhält, wie die von Braun angegebene Anordnung (Physik. Zeitschr. 1904, 5, 199; s. diese Zeitschr. 42, 499) gegen elektrische Wellen. »Unter dem Namen Tabaschir sind kleine knollenförmige Bröckchen bekannt, welche herrühren von Kieselsäure, die sich in gewissen Gramineen ausgeschieden haben. Die wie Milchglas aussehende Substanz wird, in Flüssigkeiten, z. B. in Toluol gelegt, durchsichtig.« Zerreibt man den Tabaschir in einer Achatschale, so zeigen sich einige der mikroskopischen Körnchen als geschichtet in dem obigen Sinne: sie geben zwischen gekreuzten Nicols mit Gyps I. Ordnung geprüft, alle charakteristischen Erscheinungen der Doppelbrechung (lebhaft, mit Drehen des Präparates wechselnde Farben).

Ref.: K. Stöckl.

**7. O. Lehmann** (in Karlsruhe i. B.): **Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Krystalle** (Ebenda 18, 796—808).

Es wird gezeigt, wie man die Doppelbrechung eines Krystalles, d. h. die größte Differenz der Brechungsexponenten, rasch, wenn auch nur annäherungsweise, auf folgende Art bestimmen kann:

Ein Gypskeil zeigt in geeigneter Lage zwischen gekreuzten Nicols farbige Streifen, eine Gypslinse farbige Ringe. Die Doppelbrechung kann man berechnen aus der Dicke an einer Stelle und der dort auftretenden Farbe. Aus einer »krystallinen« Flüssigkeit kann man eine Linse von bekannter Form dadurch herstellen, daß man einen Tropfen zwischen eine planparallele Platte und eine planconvexe Linse von bekanntem Krümmungsradius bringt.

Ist  $h$  die Dicke der Schicht,  $n_1$  und  $n_2$  die beiden Brechungsexponenten, so ist für den ersten dunklen Ring:  $\lambda = h(n_1 - n_2)$ ; ist ferner  $r$  der Krüm-

mungsradius der Linse und  $a$  der Radius des dunklen Ringes, so ist  $h = \frac{a^2}{2r}$  und also

$$\lambda = \frac{a^2}{2r} (n_1 - n_2) \quad \text{oder} \quad n_1 - n_2 = \frac{\text{const}}{a^2}.$$

#### Messungsprincip:

Also: Die Doppelbrechung ist umgekehrt proportional dem Quadrate der Ringdurchmesser.

Diese Bestimmung der Doppelbrechung geht nicht nur für ein bestimmtes  $\lambda$  für Beobachtung mit homogenem Lichte, sondern auch für Beobachtung im weißen Lichte (Einstellung auf das empfindliche Violett; Auslöschung von  $\lambda = 0,000575$ ).

Dieses Messungsverfahren gilt nicht nur für die flüssigen Krystalle, sondern auch für die durch Erstarren aus der flüssig-krystallinischen Masse entstandenen festen Krystalle, wobei die Ringe ihren Durchmesser entsprechend der Verschiedenheit der Doppelbrechung der beiden Modificationen ändern. Da aber im allgemeinen die im Gesichtsfelde entstehenden Krystalle nicht immer dieselbe Orientierung haben, sondern die wechselndsten Orientierungen, so wird das Ringsystem mannigfache »Verwerfungen« zeigen, welche aber die Messungen nicht stören, da es sich um die Ermittlung der größten Doppelbrechung, des kleinsten Wertes von  $a$ , handelt.

Bei Stoffen, die in kleinen Kryställchen oder in dünnen Blättern auftreten, die sich in verschiedener Ordnung über einander lagern (z. B. Wallrat), läßt sich die Methode nicht mehr anwenden, da hier ähnlich wie bei den Glimmercombinationen von Reusch Drehung der Polarisationssebene und elliptische Polarisierung auftritt.

Der Verf. bespricht sodann die complicierten Erscheinungen bei »fließenden« Krystallen, deren Individuen sich nicht nur in verschiedenen Richtungen über einander schieben, sondern auch deformieren; sodann noch die durch die Drehung der Polarisationssebene bedingten Farben, welche im »fließend krystallinischen« Zustande auftreten (Mischungen aus Cholesterylpropionat mit -acetat, -benzoat, -oleat).

Die Verwerfungen betrachtet Lehmann als einen deutlichen Beweis dafür, »daß bei flüssigen Krystallen mit parallelen Molekülen, d. h. solchen, welche beiderseits am Glase anhaften und in ihrer Structur die früher vorhandenen festen Krystalle, aus welchen sie entstanden sind, nachahmen, ganz ebenso, wie feste Krystalle in verschiedener Richtung verschiedene Doppelbrechung zeigen«.

Ref.: K. Stöckl.

**8. G. Wulff** (in Warschau): **Zur Geometrie der Doppelbrechung** (Ann. d. Phys. 1905, (4) 18, 579—589).

»Die Arbeit bezieht sich auf die Interferenzcurven, welche man in den Krystallplatten im convergenten polarisierten Lichte beobachtet. Es wird ein einfacher und zugleich genauer geometrischer Ausdruck für den Gangunterschied der beiden ebenen Lichtwellen gegeben, welche durch Zerlegung einer in die Krystallplatte unter beliebigem Winkel eintretenden ebenen Lichtwelle entstehen. Damit wird auch die genaue Definition der oben erwähnten Curven gegeben und eine genaue Berechnung der Lichtstärke in jedem Punkte des Interferenzbildes ermöglicht, was zu einer einfachen Methode führt, die Form derjenigen Flächen genau zu prüfen, welche die Verbreitung des Lichtes in den Krystallen bestimmen.«

Der Gangunterschied  $g$  der beiden Wellen ergibt sich zu:

$$g = d(n' \cos r' - n'' \cos r'');$$

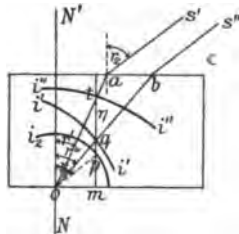
$d$  = Dicke der Krystallplatte;  $r'$  und  $r''$  = Winkel der beiden Wellen mit der Normale;  $n'$  bzw.  $n''$  die Brechungsindices gegen Luft.

Geometrische Construction dieses Ausdruckes.

1) Kreis  $i_2$  um  $o$  in der Einfallsebene mit dem Halbmesser  $n_2$ ;

2) die zwei Schnittcurven  $i'$  und  $i''$  der Indexfläche der Krystallplatte mit der Einfallsebene (in beistehender Figur lies  $i'$  statt  $i''$  und  $i''$  statt  $i'$ ).

Die gebrochenen Wellennormalen  $oa$  und  $ob$  findet man, indem man den Halbmesser  $op$  parallel den Wellennormalen  $as'$  und  $bs''$  und dann durch den Punkt  $p$  eine Gerade parallel der Plattennormale  $NN'$  zieht. Durch die Schnittpunkte  $q$  und  $t$  dieser Geraden mit den Schnittcurven  $i'$  und  $i''$  der Indexfläche gehen die beiden gebrochenen Normalen  $oa$  und  $ob$ .



$$tq = \eta = mt - mq = ot \cos r' - oq \cos r'' = n' \cos r' - n'' \cos r''.$$

$$\text{Also: } g = d \cdot \eta \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{g}{d}.$$

Ferner  $om = \rho = n_2 \sin r_2$ ; also sind  $\rho$  die Abscisse und  $\eta$  oder das Verhältniß des Gangunterschiedes  $g$  zur Dicke  $d$  der Krystallplatte die Differenz der dieser Abscisse entsprechenden Ordinaten derjenigen Schnittcurven, welche die Indexfläche mit der Einfallsebene der Lichtwelle in der Krystallplatte bildet.

Curve der gleichen Gangunterschiede.

Diese Curve ist definiert als der geometrische Ort aller Punkte  $m$  auf der Oberfläche der Platte, welche man erhält, wenn man alle Querschnitte der Platte durch die Normale  $NN'$  nimmt, und in allen diesen Querschnitten jene Geraden  $mt$  zieht, für welche die Strecke  $\eta$  die gleiche ist.

»Eine Curve des gleichen Gangunterschiedes ist eine Curve des gleichen Abstandes der beiden Schalen der Indexfläche in der Richtung der Plattennormale. Sie ist einem sich zwischen den beiden Schalen der Indexfläche bildenden Newtonschen Ringe analog, nur wird der Abstand  $\eta$  nicht doppelt gerechnet. Ist  $m$  die Anzahl der Wellenlängen in der Luft, so ist

$$\eta = \frac{g}{d} = \frac{m \cdot \lambda}{d}.$$

Es wird sodann erörtert, wie man diese Curven gleichen Gangunterschiedes beobachten kann a) mit dem Goniometer, b) mit dem Polarisationsmikroskope. Die experimentelle Untersuchung wurde durchgeführt für eine zur optischen Axe senkrechte Kalkspatplatte und für eine zur ersten Mittellinie der optischen Axen senkrechte Aragonitplatte.

Der Verf. weist darauf hin, daß diese Messungen und Berechnungen eine Art Prüfung der Form der Indexflächen in den ein- und zweiaxigen Krystallen gestatten.

Ref.: K. Stöckl.

**9. W. Voigt (in Göttingen): Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens activer Krystalle** (Ann. d. Phys. 1905, (4) 18, 645—695).

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

- 1) Allgemeinste Formen der linearen Beziehungen zwischen polaren und axialen Vectorcomponenten für die 32 Krystallgruppen.
- 2) Bedeutung und Eigenschaften der Parameter  $\alpha_{hk}$ .
- 3) Die Differentialgleichungen für active Krystalle.
- 4) Fortpflanzung ebener homogener Wellen.
- 5) Anwendung auf einaxige enantiomorphe Krystalle. Probleme für die Beobachtung.
- 6) Über die Bestimmung der Ellipticitäten von Wellen, die in Quarz normal zur Hauptaxe fortschreiten.
- 7) Resultate.
- 8) Über das optische Verhalten hemimorpher einaxiger Krystalle.
- 9) Allgemeine Bemerkungen über die Theorie der Lichtstrahlen in Krystallen.
- 10) Über die richtige Auffassung der gemeinhin auf conische Refraction zurückgeführten Erscheinungen.
- 11) Eine Eigentümlichkeit der Erscheinung der sogenannten inneren conischen Refraction bei activen Krystallen.
- 12) Die Wellenfläche activer zweiaxiger Krystalle. Geometrische Discussion der conischen Refractionen.
- 13) Die Energieströmung in einem activen Krystalle, insbesondere in der Nähe der optischen Axe.
- 14) Discussion einer ersten Annäherung.
- 15) Anwendung auf die Theorie der sogenannten conischen Refractionen bei inactiven Krystallen. Der Poggendorffsche Kreis.
- 16) Die Theorie der sogenannten conischen Refractionen bei activen Krystallen.
- 17) Die Polarisationsverhältnisse der sogenannten conischen Refractionen bei inactiven Krystallen.
- 18) Das singuläre Verhalten activer Krystalle.

In diesen Untersuchungen werden die Grundzüge der Theorien für active Körper auseinandergesetzt und es wird versucht, auf Grund einer Reihe von Beobachtungen zwischen den einzelnen Theorien zu entscheiden.

Frühere Untersuchungen Voigts hatten sich mit den Fragen beschäftigt:

- 1) Wird in einaxigen activen Krystallen senkrecht zur Hauptaxe wirklich linear-polarisiertes Licht fortgepflanzt, wie einige Theorien ergeben?
- 2) Sind die mit dieser Erfahrung vereinbarten Theorien für einaxige Krystalle mit ein oder zwei Activitätsconstanten anzusetzen (für den Fall, daß die unter 1) gegebene Erscheinung nicht eintritt und somit Theorien von einem Typus ausscheiden)?

Voigt hatte bei Beobachtungen an Quarz gefunden, daß die senkrecht zur Axe fortgepflanzten Wellen außerordentlich gestreckte Ellipsen als Schwingungsform haben; die Bestimmung von deren Axenverhältnis zu etwa  $\frac{1}{500}$  liefert den Beweis für die Notwendigkeit der mehrconstantigen Theorie bei den einaxigen Krystallen.



Die Unterschiede zwischen der Theorie von Pocklington und der älteren Drudeschen Theorie einerseits und zwischen der Voigtschen Theorie und der neuen Drudeschen Theorie andererseits werden auseinandergesetzt und es wird dargelegt, daß es eine Erscheinung gibt, welche die eine Theorie zuläßt, die andere nicht: »In hemimorphen Krystallen sind nach dem ersten Systeme entgegengesetzte Richtungen optisch ungleichwertig, nach dem letzteren Systeme nicht.« Voigt hat durch eine Interferenzmethode nach dieser Ungleichwertigkeit gesucht, aber ein absolut negatives Resultat erhalten. Allerdings, schreibt er selbst, entscheidet eine solche Beobachtung nicht definitiv, da der Effect vorhanden, aber sehr klein sein kann. Nach der Theorie von Pocklington sollen Strahlen, welche einen hemimorphen einaxigen Krystall in entgegengesetzter Richtung durchsetzen, verschiedene Geschwindigkeit haben.

Diese Messung der Geschwindigkeitsdifferenzen nach der Interferenzmethode stellte Voigt an einem Turmalin an: Aus einem sehr hellen brasilianischen Turmalin wurde eine Doppelplatte, aus zwei quadratischen, mit je einer Seite des Quadrates verkitteten Platten bestehend, hergestellt; die beiden Platten waren normal zur Hauptaxe geschnitten und zusammen planparallel geschliffen, so daß normal auffallendes Licht die eine Hälfte parallel der  $+$ , die andere parallel der  $-$  Hauptaxe durchsetzte. Dicke des Präparates 2 mm.

Ferner leitet Voigt aus der Rechnung folgenden Satz ab: »Bei der Reflexion an einer normal zur Hauptaxe an einem einaxigen hemimorphen Krystalle geschliffenen Ebene wird einfallendes linear polarisiertes Licht in elliptisches verwandelt und zwar von verschiedener Umlaufrichtung, je nachdem die innere Normale der Fläche mit der einen oder der anderen Seite der krystallographischen Hauptaxe zusammenfällt.«

Die Versuche wurden mit der obigen Turmalindoppelplatte angestellt; jedoch ließ sich eine Verschiedenheit in der Ellipticität der auf den beiden Plattenhälften reflectierten Wellen nicht sicher feststellen; die höchst wahrscheinlich vorhandene Erscheinung wird jedenfalls von der Wirkung des nicht absolut gleichen Oberflächenzustandes der beiden Plattenhälften nahezu verdeckt.

Des weiteren beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Zwiespalt, der zwischen Theorie und Beobachtung bezüglich der conischen Refraction bei activen zwei-axigen Krystallen bisher bestand. Hierbei schreibt Voigt in der Einleitung: »Herr Weder hat die Frage bei Zugrundelegung einer einconstantigen Theorie eingehend untersucht und kommt zu dem Resultate, daß active Krystalle weder die innere noch die als äußere bezeichnete conische Refraction zeigen dürfen; aber die Beobachtung mit natürlichem Lichte gibt bei den von Lloyd benutzten Anordnungen bei activen Krystallen die bekannten Lichtringe, im Falle der inneren conischen Refraction auch mit dem von Poggendorff entdeckten dunkeln Kreise darin, genau wie bei inactiven Krystallen.«

Voigt hat dann auch die Focaleigenschaften der Wellenfläche in der Nähe der optischen Axen untersucht, und zwar mit Rücksicht darauf, daß bei der Beobachtung der inneren conischen Refraction am Rohrzucker mit polarisiertem Lichte eine kleine, aber ganz deutliche Abweichung der Erscheinung von dem Habitus derselben bei nichtactiven Krystallen von Voigt bemerkt wurde, eine Abweichung, welcher die Voigtsche Theorie vollständig gerecht wird.

Die Theorie und Erklärung des Poggendorffschen Kreises wird vollständig durchgeführt.

Ref.: K. Stöckl.

**10. O. Lehmann** (in Karlsruhe i. B.): **Drehung der Polarisationssebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Krystallen** (Ann. d. Phys. 1905, (4) 18, 808—811).

Im Anschlusse an die unter Nr. 7 referierte Arbeit werden hier die hellen und dunkeln Ringe beschrieben, welche auftreten, wenn die Structur in den flüssigen Krystallen nicht einheitlich ist; die Ringe sind in diesem Falle durch die Drehung der Polarisationssebene bedingt (ähnlich wie bei den Glimmerwendeltreppen bei Reusch). Beim Drehen des Polarisators oder Analysators erweitern oder verengern sich die Ringe; bei Azoxyphenetol, Azoxyanisol, Azoxyphenetol-Anisol tritt Erweiterung der Ringe beim Drehen des Polarisators im Sinne des Uhrzeigers, Verengung im entgegengesetzten Falle ein.

Nähere Untersuchung des Dichroismus zeigt, daß die Drehung der Polarisationssebene auf Verdrehung der Molekularstructur beruht.

Die Erscheinungen sind ähnlich denjenigen, welche die fließenden Krystalle von Paraazoxybenzoesäureäthylester zeigen an jenen Stellen, wo infolge von Zwillingsbildung die innere Structur und damit die Richtung der stärksten Absorption verdreht ist. Auch diese Drehung wächst mit der Dicke des Präparates.

Ref.: K. Stöckl.

**11. J. Friedel** (in Leipzig): **Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung** (Ber. sächs. Ges. d. Wiss. 1905, 57, 315—324. — Ann. d. Phys. 1905 (4), 18, 1031—1048).

Die Arbeit dient zur Prüfung von Wieners Theorie des optischen Verhaltens von Mischkörpern mit geschichtetem Baue, wonach sich ein solcher Lamellarkörper wie ein einaxiger Krystall verhält, dessen optische Axe senkrecht zur Schichtung steht, vorausgesetzt, daß die Dicken der einzelnen Lamellen klein gegen die Wellenlänge sind und die Dielektricitätsconstanten der verwendeten Substanzen verschiedene Werte besitzen.

Der lamellare Körper bestand aus einer großen Anzahl (70) dünner Schichten von Silberjodid und Kupferjodür, die durch Zerstäuben einer Silber- bzw. Kupferkathode im Vacuum erhalten wurden (Silber je eine halbe Minute, Kupfer eine ganze Minute), welche dann der Einwirkung von Joddampf ausgesetzt wurden. Gleichzeitig konnten nach dieser Methode lamellare Körper hergestellt werden, welche nur aus Kupfer-, bzw. Silberschichten bestehen, wodurch sich bestimmen läßt, in welchem Maße die einzelnen Substanzen im geschichteten Körper vertreten waren; zugleich konnte dadurch festgestellt werden, daß die einzelnen Substanzen an sich keine Doppelbrechung zeigten.

Die Dicke des lamellaren Körpers betrug  $2,463 \mu$ , die relativen Dicken der einzelnen Schichten waren  $0,496 \mu$  für Silberjodid und  $0,504 \mu$  für Kupferjodür, — mittlere Dicke einer Silberjodidlamelle  $30,29 \mu\mu$ , einer Kupferjodür-lamelle  $30,77 \mu\mu$  bei einem Spiegel; bei einem anderen:  $17,35 \mu\mu$ , bzw.  $37,93 \mu\mu$ .

Gemessen wurde ferner der Brechungsexponent  $n_0$  in der Richtung der optischen Axe durch Bestimmung der Interferenzen im reflectierten, spectral zerlegten Lichte. Die Messung der sehr geringen Doppelbrechung gelang, indem der Gangunterschied der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Componenten durch ein  $0,086 \lambda$ -Glimmerblättchen compensiert wurde. Ferner wurde die Bestimmung der Phasendifferenzen durchgeführt. »Diese Messungen geben die Berechtigung, im Prinzip die Wienersche Theorie anzuerkennen für durchsichtige Medien, wenigstens insoweit, als der Dicken die einzelnen Lamellen zwischen  $15,9$  und  $42,5 \mu\mu$  liegen.« Ref.: K. Stöckl.

**12. F. Kaempff** (in Leipzig): **Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallsiegeln durch Zug** (Ann. d. Phys. 1905, (4) 16, 308—334).

Wenn man eine Drahtelektrode als Kathode im Vacuum zerstäubt, so erhält man einen Metallspiegel (Kundtschen Spiegel), der die Eigenschaft der Doppelbrechung besitzt. In dieser Arbeit wird versucht, den Betrag der Doppelbrechung zu messen; für Platinspiegel wurde die Dicke durch Reflexions- und Absorptionsmessungen ermittelt und daraus die absolute Doppelbrechung berechnet; als größter Wert der Differenz der Brechungsexponenten ergab sich 0,29. Der Grund für diese Doppelbrechung dürfte in dem Auftreten elastischer Spannungen zu suchen sein. Diese Spannungen kann man sich hervorgerufen denken durch das Bombardement der von der Kathode fortgeschleuderten Molekülaggregate, die sich bei ihrem Auftreffen auf die Platte deformieren und zugleich festgehalten werden, so daß in ihnen eine elastische Spannung zurückbleibt.

Ferner ergab sich das wichtige Resultat, daß Metalle (Silber, Platin) durch Zug doppelbrechend werden. Erzeugt man die Doppelbrechung durch Dehnung eines Platinspiegels, so ist der in der Zugrichtung schwingende Strahl verzögert gegenüber dem dazu rechtwinkelig schwingenden. »Die Differenz der Brechungsexponenten ergibt sich aus den Beobachtungen zu  $\Delta n = 0,0024$  bei Belastung von 1 kg pro qmm.« Bei Silberspiegeln tritt durch Ziehen eine Doppelbrechung ein, welche eine starke Dispersion zeigt.

Ref.: K. Stöckl.

**13. S. Nakamura** (in Göttingen): **Über die Dispersion der optischen Symmetrieaxe im durchsichtigen inactiven monoklinen Krystalle** (Physik. Zeitschr. 1905, 6, 172—174).

Es wird nach der Elektronentheorie die Formel für die Dispersion der optischen Symmetrieaxe im durchsichtigen inactiven monoklinen Krystalle abgeleitet.

Der Verf. kommt zu den Formeln:

$$\varphi = \frac{p + q\lambda^2}{r + s\lambda^2} \text{ (wenn man nur eine Elektronengattung annimmt),}$$

d. h. »die Curve an der  $\lambda^2$ ,  $\varphi$ -Ebene wird eine Hyperbel sein«.

Muß man aber zwei Elektronengattungen annehmen (wie für Gyps), so ergibt sich die Formel:

$$\varphi = \frac{a' + b'\lambda^2 + c'\lambda^4 + d'\lambda^6}{a + b\lambda^2 + c\lambda^4 + d\lambda^6}$$

(diese Formel stimmt nach den Worten des Verfassers gut mit der Beobachtung überein).

Ref.: K. Stöckl.

**14. T. Tamaru** (in Göttingen?): **Bestimmung der piezoelektrischen Constanten von krystallisierter Weinsäure** (Ebenda 379—389).

Diese Messungen an der monoklin hemimorphen krystallisierten Rechtsweinsäure sind die ersten quantitativen piezoelektrischen Ermittlungen an einem monoklinen Krystalle.

In der Einleitung wird hingewiesen auf die großen experimentellen Schwierigkeiten und auf die Fehlerquellen, von denen die wichtigste die Ungleichheit

des Druckes ist; die dem Weinsäurekrystalle angehörigen piezoelektrischen Constanten sind je nach ihrer Größe auf 10—20 % bestimmt.

Die Arbeit gliedert sich in:

I. Allgemeine Skizze der Theorie und der Beobachtungsmethode. Wenn man die zweizählige Symmetrieaxe zur  $Z$ -Axe nimmt — die positive  $Z$ -Richtung von dem antilogen nach dem analogen Pole hin und die  $x$ -Axe senkrecht zur Spaltfläche gezeichnet —, so sind nach Voigt die Componenten des erregten elektrischen Momentes:

$$\begin{aligned} A &= \dots\dots\dots d_{14}Y_z + d_{15}Z_x \dots, \\ B &= \dots\dots\dots d_{24}Y_z + d_{25}Z_x \dots, \\ C &= d_{31}X_x + d_{32}Y_y + d_{33}Z_z + \dots\dots\dots + d_{36}X_y. \end{aligned}$$

Die Constanten  $d_{ik}$  wurden dadurch bestimmt, daß aus dem Krystalle verschiedene Parallelepipeda herausgeschnitten wurden mit den Normalen:

- I.  $\xi(1, 0, 0)$ ,  $\eta(0, 1, 0)$ ,  $\zeta(0, 0, 1)$ ;
- II.  $\xi(1, 0, 0)$ ,  $\eta\left(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ ,  $\zeta\left(0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ ;
- III.  $\xi\left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ ,  $\eta(0, 1, 0)$ ,  $\zeta\left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ ;
- IV.  $\xi\left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right)$ ,  $\eta\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right)$ ,  $\zeta(0, 0, 1)$ .

Kantenlänge der Parallelepipeda ungefähr 7—8 mm. »An die Druckflächen wurden mittels Paraffins zwei 7 mm dicke, quadratische, sorgfältig eben geschliffene Bernsteinstücke (Seitenlänge = 13 mm) angekittet. Das eine (obere) Bernsteinstück trug auf seiner oberen Fläche ein nach oben schneidenförmiges Eisenstück, welches in der Mitte der Schneide einen kleinen Schnitt trug.« Der Druck wurde durch directe Belastung ausgeübt.

II. Die Druckvorrichtung und die piezoelektrische Erregung. Beim Druckänderungsverfahren wurden folgende Punkte besonders beachtet:

- a) Die Normalität auf die gedrückten Flächen.
- b) Die Influenz wegen der Erregung an den anderen Flächen.
- c) Die Gleichmäßigkeit des Druckes.
- d) Berücksichtigung der Abweichung der Orientierung der Würfelflächen von der beabsichtigten.

III. Resultate: Die Erregungen sind gemessen in E.S.E. pro qcm für den Druck 1 kg pro qcm; die schließlichen Werte der  $d_{ik}$  sind:

$$\begin{array}{lll} d_{31} = 0,0192 & d_{14} = -0,235 & d_{15} = 0,277 \\ d_{32} = 0,0583 & d_{24} = 0,279 & d_{25} = -0,357 \\ d_{33} = 0,0633 & & d_{36} = 0,374. \end{array}$$

Zur Veranschaulichung der ganzen piezoelektrischen Wirkung teilt Tamaru die Constanten nach den obigen Formeln für  $A$ ,  $B$ ,  $C$  in drei Gruppen:

»I.  $d_{33} = 0,0633$ « mißt die Erregung  $C \parallel$  der polaren Axe, wenn der Druck parallel derselben wirkt.

»II.  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{36}$ ; für diese Gruppe denke man sich einen Würfel, dessen

Belegungsflächen  $\perp$  zur Symmetrieaxe liegen und dessen zu den ersteren senkrechte Druckflächen mit der Spaltfläche einen variierenden Winkel  $\varphi$  machen mögen.

Die Erregung pro Druckeinheit  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}\right)$  ist am analogen Pole

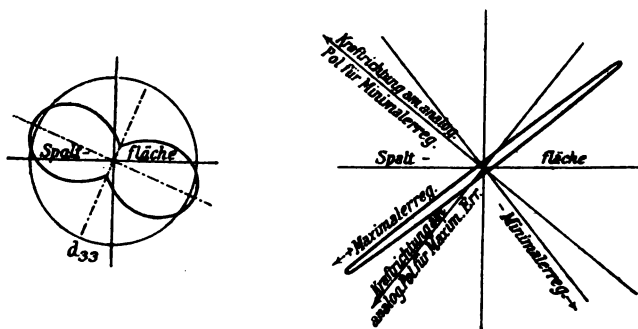
$$C = -(d_{31} \cos^2 \varphi + d_{32} \sin^2 \varphi + d_{36} \sin \varphi \cos \varphi) \\ = -0,0388 + 0,0271 \cos(2\varphi + 44^\circ).$$

—  $C$  variiert also umgekehrt wie das Quadrat des in der Richtung  $\varphi$  gezogenen Radiusvectors der Ellipse  $d_{31}x^2 + d_{32}y^2 + d_{36}xy = \text{const.}$

Extreme Werte von  $-C$  sind:

- 1) 0,0117 für  $\varphi_1 = -22^\circ$
- 2) 0,0659 „  $\varphi_2 = +68^\circ$ .

—  $C$  als Function von  $\varphi$  ist durch nebenstehende Figur dargestellt (lies + Minimalerregung statt — Minimalerr.). »Der Kreis stellt zum Vergleich die Erregung  $-C$  dar, die der  $\parallel$  der Symmetrieaxe wirkende Druck hervorbringt.«



»III.  $d_{14}, d_{24}, d_{15}, d_{25}$ . Für diese Gruppe denke man sich einen geraden Cylinder parallel der Symmetrieaxe, an dessen Endflächen tangentiale, entgegengesetzt gerichtete, gleichmäßige Kräfte je von 1 kg pro qcm, und zwar an die analoge Fläche in einer gegen die Spaltflächennormale unter  $\varphi$  geneigten Richtung wirken mögen. An seiner Mantelfläche sind dabei die für das Gleichgewicht notwendigen Tangentialkräfte in passender Verteilung anzubringen, um den Kristall in homogene Spannung zu versetzen.« Das in der XY-Ebene erregte Moment hat die Komponenten:

$$A = d_{14} \sin \varphi + d_{15} \cos \varphi, \\ B = d_{24} \sin \varphi + d_{25} \cos \varphi.$$

Die hieraus gebildete Gleichung für das resultierende Moment  $R$  zeigt, dass der Vector, der die elektrische Erregung darstellt, eine Ellipse beschreibt, während die constanten Tangentialkräfte alle möglichen Richtungen annehmen. Extreme Werte von  $R$  sind 0,581 und 0,0112 für die Winkelwerte  $-51^\circ 20'$  bzw.  $38^\circ 40'$ . Wie die Figur zeigt, ist die Ellipse sehr flach: die elektrische Erregung findet merklich in ein und derselben Richtung statt, die durch  $-51^\circ 5'$  (Mittelwert) gegeben ist.

Zum Schlusse werden die Ausdrücke für die longitudinale Erregung, d. h. für das elektrische Moment in der Richtung des erregenden gleichmäßigen Drucks abgeleitet.

Ref.: K. Stöckl.

**15. W. Voigt** (in Göttingen): **Bemerkung zur Theorie der conischen Refraction** (Physik. Zeitschr. 1905, 6, 672—674; 818—820).

I. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Poggendorffschen schwarzen Linie, d. h. mit der feinen dunklen Kreislinie, welche in dem Lichtringe auftritt, den man als Wirkung der conischen (inneren) Refraction anzusehen pflegt.

Erklärung: »Auch das feinste Strahlenbündel enthält Strahlen von unendlich vielen Richtungen; von diesen unendlich vielen Richtungen fällt nur eine streng in die Richtung der optischen Axe. Der letzteren parallel fließt nur verschwindend wenig Licht, und wenn dies verschwindend geringe Quantum bei der conischen Refraction in den Kegelmantel ausgebreitet wird, so kommt auf das einzelne Element desselben erst recht verschwindend wenig. Für Richtungen, welche auch nur unendlich wenig aus der optischen Axe abweichen, gibt die Theorie keineswegs eine Annäherung an die conische Refraction, sondern gewöhnliche Doppelbrechung.

Daher das Paradoxon: Die von der Theorie geforderte innere conische Refraction hat noch nie ein Beobachter wahrgenommen und kein Beobachter wird sie je wahrnehmen; was in dem hellen Ringe sich ausdrückt, ist nicht die Wirkung der parallel zur optischen Axe fortgepflanzten Welle, sondern die von Wellen, die in kleiner Neigung gegen sie fortschreiten und die gewöhnliche Doppelbrechung erleiden.«

Der dunkle Kreis ist die Spur des theoretischen Kegels der conischen Refraction.

II. Der zweite Teil beschäftigt sich mit Einwendungen, die Voigt auf die obige Theorie hin gemacht wurden, und zwar einmal mit der Anwendung eines parallelen Strahlenbündels bei den Beobachtungen über innere conische Refraction und dann damit, daß eine Unstetigkeit in dem Verhalten der Lichtstrahlen nicht vorhanden ist. Zum Schlusse kommt Voigt auf die von Kirchhoff vorgeschlagene Theorie der Lichtstrahlen zu sprechen, welche die elektromagnetische Lichttheorie annahm und ausgestaltete: die Theorie des Energieflusses, die in den Hauptzügen entwickelt wird.

Ref.: K. Stöckl.

**16. F. Himstedt und G. Meyer** (in Freiburg im Br.): **Spectralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkrystallen** (Ebenda 688—690).

Die vorläufige Mitteilung enthält die Resultate der spectrokopischen Untersuchungen des Eigenlichtes, welches Radiumbromidkrystalle in verschiedenen Gasen entwickeln, in Luft, Kohlensäure und Wasserstoff. (Großer Quarspectrograph mit Cornuschem Prisma von 60°; die Spectra wurden photographiert, die Expositionsdauer betrug ca. 7—10 Tage.)

1. In Luft: a) Das continuierliche Spectrum des Phosphoreszenzlichtes, welches die Krystalle aussenden, von 460—337  $\mu\mu$ .

b) Daneben treten die positiven Stickstoffbanden auf bei 357,7; 337,4; 315,9 und vier Banden entsprechend dem *Ra*-Spectrum bei 330.

Es wird also der Stickstoff der Luft in der Nähe der Radiumbromidkrystalle zum Leuchten gebracht.

2. In Wasserstoff und Kohlendioxyd treten nur die drei getrennten continuierlichen Spectren, die unter 1) zuerst erwähnt wurden, auf.

Ref.: K. Stöckl.

**17. J. Elster und H. Geitel (in Braunschweig): Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreitete Becquerelstrahlung** (Physik. Zeitschr. 1905, 6, 733—737).

Während für gewöhnlich die Luft in unterirdischen Räumen durch spontane Ionisierung eine starke — wesentlich stärker als die normale — Zerstreuung der Elektrizität zeigt, ist die Elektrizitätszerstreuung in den weiten Hallen des Steinsalz- und Kalibergwerkes z. B. bei Vienenburg a. H. weit geringer als die normale (z. B. 0,1 % in der Minute gegen 1,3). Diese schon früher (1904) gefundene Tatsache wird von neuem mit einem verbesserten Instrumentarium (aus Mitteln der Jagorstiftung in Berlin) im Salzbergwerke Hedwigsburg bei Wolfenbüttel untersucht. Diese Messungen zeigten, daß die Ionisierung der Luft sich um ca. 28 % vermindert in einem von Steinsalz in dicken Schichten umgebenen Raume. Diese Verminderung der Elektrizitätszerstreuung rührt her von der Schirmwirkung des Steinsalzes gegen ionisierende Strahlen, welche von außen her kommen.

Ref.: K. Stöckl.

**18. P. Weiß (in Zürich): Über den Ferromagnetismus der Krystalle** (Physik. Zeitschr. 1905, 6, 779—781. — Journal de physique 1905. — Archives des sciences phys. et nat. Genève 1905)<sup>1</sup>).

**I. Magnetit.** »Dieser reguläre Krystall verhält sich im magnetischen Felde nicht wie ein isotroper Körper, sondern er nimmt eine Intensität der Magnetisierung an, a) deren Größe sich mit der Richtung des Feldes ändert, b) deren Richtung im allgemeinen mit der Feldrichtung nicht übereinstimmt.

Diese Erscheinungen besitzen die Symmetrie des regulären Systems. Wenn der Feldvector eine Kugel beschreibt, beschreibt der Vector der Magnetisierung eine Fläche, welche einem Würfel mit hohlen Flächen und abgerundeten Kanten ähnlich ist und nur im Felde  $\infty$  zu einer Kugel ausartet.«

Zwei auf einander rechtwinkelige Maxima der Magnetisierung in der Würfel- fläche; zwei gegen einander geneigte Maxima in der Dodekaëderfläche.

**II. Pyrrhotin (Magnetkies).** Die Intensität der Magnetisierung kann für alle Richtungen in der Basisebene des rechtsseitigen Prismas bedeutende Werte annehmen (magnetische Ebene); in der Richtung senkrecht zu dieser Ebene ist die Magnetisierung = 0.

»Wenn das Feld gegen die magnetische Ebene geneigt ist, sind Größe und Richtung der Magnetisierung in der magnetischen Ebene dieselben, wie wenn nur die Komponente des Feldes in dieser Ebene vorhanden wäre. Und zwar sind alle magnetischen Eigenschaften, die hysteretischen mit inbegriffen, diesem Gesetze unterworfen.«

Es wird ferner auf Grund der Messungen das Gesetz abgeleitet:

»Der Pyrrhotin ist ferromagnetisch in der magnetischen Ebene und paramagnetisch senkrecht zu derselben.«

Die verwickelten magnetischen Eigenschaften des Pyrrhotinkrystalles werden durch die Hypothese zu erklären versucht:

»Der Pyrrhotinkrystall besteht aus drei einfacheren Krystallen, deren magnetische Ebenen zusammenfallen und die in der gemeinschaftlichen magnetischen Ebene um  $120^\circ$  gegen einander verdreht sind.«

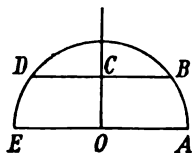
<sup>1</sup>) Zum Teil bereits in dieser Zeitschr. 48, 520 referiert.

Der Autor faßt seine Resultate in folgenden Worten zusammen:

•Es gibt in der magnetischen Ebene jedes elementaren Krystalles zwei ausgezeichnete auf einander senkrechte Richtungen, für welche das Feld und die Magnetisierung zusammenfallen. Für eine dieser Richtungen, diejenige der leichten Magnetisierung, erreicht die magnetische Intensität schon für kleine Felder ihren Sättigungswert und es lassen sich die Versuchsergebnisse ungezwungen durch den Satz ausdrücken: Für diese Richtung erreicht die Magnetisierung die Sättigung schon in den schwächsten Feldern, wenn man von der Hysterese und der entmagnetisierenden Wirkung der endlichen Dimensionen und der Discontinuitäten des untersuchten Scheibchens absieht.

In der zur ersteren senkrechten Richtung verhält sich die Substanz, wie wenn eine durch die Structur des Krystalles bedingte entmagnetisierende Wirkung genau proportional der Intensität der Magnetisierung zu überwinden wäre. . . . Die Magnetisierung erreicht die Sättigung bei einem Felde von 7300 Gauß.

Wenn das Feld eine beliebige Größe und Richtung hat, bleibt der Endpunkt des Vectors Intensität der Magnetisierung innerhalb eines Kreises, dessen Radius der Sättigungsintensität gleich ist.



Beschreibt ein magnetisches Feld alle Richtungen der magnetischen Ebene, indem es von der Richtung  $OA$  der leichten Magnetisierung ausgeht, so beschreibt die Intensität der Magnetisierung zunächst den Bogen  $AB$  auf dem Kreise der Sättigung. Erreicht das Feld die nächste Nähe der Richtung  $OC$ , so beschreibt die Magnetisierung momentan die Sehne  $BCD$  parallel der Richtung leichter Magnetisierung und schließlich, während das Feld den Winkel  $COE$  zurücklegt, beschreibt die Magnetisierung den Bogen  $DE$ . Die Pfeilhöhe des Bogens nimmt proportional ab mit der Differenz  $H - 7300$  Gauß. Für alle Felder oberhalb 7300 Gauß beschreibt die Magnetisierung den Kreis vollständig. Die Substanz ist aber deswegen nicht isotrop, da die Richtung der Magnetisierung im allgemeinen mit der Feldrichtung nicht übereinstimmt.

Betrachtet man jetzt in einer gegebenen Richtung der magnetischen Ebene von 0 auf  $\infty$  anwachsende Felder und die zugehörigen Werte der Komponente der Intensität der Magnetisierung in Richtung des Feldes, so erhält man die Magnetisierungscurven im gebräuchlichen Sinne des Wortes. Diese Curven gehören drei verschiedenen Typen an, je nachdem man die Richtung der leichten, der schwierigen Magnetisierung oder eine dazwischen liegende Richtung betrachtet. Es ist klar, daß man durch Combination dieser Curven diejenigen der technischen Materialien, die meistens Gemische von Krystallen sind, reproducieren kann.

Ref.: K. Stöckl.

**19. H. Siedentopf (in Jena): Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen** (Ber. d. deutsch. physik. Ges. 1905, 7, 268—286. — Physik. Zeitschr. 1905, 6, 855—866).

Die Arbeit enthält die Untersuchung über die Färbung von Steinsalz, welches einen typischen Repräsentanten der gefärbten Salze bildet. Es zeigte sich durch die Untersuchungen mit dem Ultramikroskop, daß die Ursachen der Färbung die Verteilung von ultramikroskopischen Metallteilchen ( $Na$ ) ist, ähnlich wie die ultramikroskopischen Goldteilchen die Färbung von Rubinglas bedingen. Die Arbeit gliedert sich in folgende Abteilungen:



1) Natürlich und künstlich gefärbtes Steinsalz. Beschreibung des Vorkommens von gefärbtem Steinsalz in den oberen Salzablagerungen aus dem Ende der Zechsteinperiode; die künstliche Färbung zerfällt in zwei Arten, »in eine a) additive und eine b) subtractive«, je nachdem man in den festen Krystall Alkalimetall einführt oder ihm nach vorhergehender Ionisation Chlor entzieht und überschüssiges *Na*-Metall darin zurückläßt.

a) Beschreibung der Methoden von Rose, Kreutz, Giesel und Siedentopf.

Die nach diesen Methoden behandelten Stücke sind in der Regel gelb, braun oder grün, teils auch bläulich gefärbt; erhitzt man diese Präparate in der offenen Flamme, so werden die Stücke mit steigender Temperatur blau, dann violettrot, wieder gelblich und endlich farblos (durch Herausdestillieren von freiem Alkalimetall).

b) Die subtractive Färbung von festem farblosen Steinsalze kann bewirkt werden durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, radioactiver Emanation, ultravioletem Lichte, Röntgenstrahlen, Einwirkung elektrischer Funken.

2) Ultramikroskopische Untersuchungen. Diese zeigen deutlich, »daß die Färbung bei sämtlichen untersuchten Präparaten nicht dilut verteilt ist, sondern daß einzelne färbende Teilchen wie ein Pigment verteilt sind« (Teilchen kleiner als  $0,4 \mu$ ). Beschreibung der Versuchsanordnung. Es ergab sich, daß die färbenden metallischen *Na*-Teilchen auf den unzähligen Krystallspalten sitzen, die besonders zahlreich nach dem Dodekaëder verlaufen. Aus seinen Beobachtungen zieht der Verfasser den Schluß, daß im Innern des Steinsalzkristalles eine Unzahl von freien Kanten und Ecken vorhanden sein muß, daß die Inhomogenität der Krystallisation bis zu den kleinsten der Beobachtung zugänglichen Raumelementen sich erstreckt.

Entstehen und Verschwinden der optischen Trübung. Die Präparate lassen sich einteilen in optisch leere (gelbe Präparate) und optisch trübe. Es wird gezeigt, wie sich je nach der Steigerung und Abnahme der Helligkeit des in dem ultramikroskopischen Volumelemente abgebeugten Lichtes durch Zusammentreten einer größeren Anzahl nahezu molekularer amikroskopischer Teilchen zu einem submikroskopischen und umgekehrt das Verschwinden der optischen Trübung im gelben Steinsalze durch Auseinanderdestillieren größerer submikroskopischer Tröpfchen bei  $600^{\circ}$  zu amikroskopischen Tröpfchen zwanglos erklären läßt.

(Submikroskopisch bzw. amikroskopisch heißen die Teilchen, je nachdem die ultramikroskopischen Teilchen sich einzeln sichtbar machen lassen oder nicht.)

Farbe der Einzelteilchen. An sämtlichen Präparaten treten die ultramikroskopischen Teilchen im abgebeugten Lichte in zum Teil sehr glänzenden Farben auf: bei blauem Steinsalze erscheinen die Teilchen in rostbrauner Farbe, welche beim Abkühlen häufig in Grün umschlägt. Neben den rostbraunen und grünen Beugungsscheibchen kommen auch gelbe, blaue, rote und violette vor.

Pseudofluoreszenz. Präparate, welche intensiv mit *Na*-Dampf gefärbt sind, zeigen deutlich das Phänomen des Pseudopleochroismus oder der Pseudofluoreszenz, d. h. sie erscheinen bei der Betrachtung im Tyndallschen Lichtkegel auf schwarzem Hintergrunde (im auffallenden Lichte) in einer anderen Farbe, als auf weißem Hintergrunde (im durchfallenden Lichte), »wenn die Erscheinung darauf beruht, daß in ersterem Falle die Farbe des Körpers durch das von den einzelnen ultramikroskopischen Teilchen abgebeugte Licht sichtbar

wird, während auf weißem Hintergrunde oder im durchfallenden Lichte das Präparat in derjenigen Farbe erscheint, welche nicht von den ultramikroskopischen Teilchen abgelenkt wird.«

**Polarisation der Farbteilchen.** Eine große Anzahl der einzelnen Beugungsscheibchen im Steinsalze ist anomal polarisiert, — nicht nach der Hauptbeugungsebene, d. h. parallel der Ebene, welche durch die Hauptaxe der beleuchtenden und in das Beobachtungsmikroskop abgelenkten Strahlen gelegt wird, sondern so, daß viele ihr Intensitätsmaximum in einem anderen Azimut besitzen können; aus der Polarisationsrichtung eines Teilchens kann auch nicht auf die eines benachbarten geschlossen werden; jedes benachbarte Teilchen ist im allgemeinen anders polarisiert. Die Tatsache der anomalen Polarisation zeigt deutlich, daß die beugenden Teilchen erheblich von der Form isotroper Kugeln abweichen, daß sie vielmehr nadelförmige oder blättchenförmige Gestalt haben.

»Vom kristallographischen Standpunkte aus ist die Annahme nadel- oder blättchenförmiger Natriumkryställchen im gefärbten Steinsalze besonders naheliegend, da es sich um Krystallisationen im Innern des festen Salzes parallel zu den zahllosen freien Kanten oder in Spaltklüften zwischen ebenen Flächen von meist amikroskopischem Abstände handelt.«

**Pleochroismus der Beugungsscheibchen.** Die meisten Farbteilchen im Steinsalze zeigen Farbwechsel bei Drehung des Analysators, sind also pleochroitisch. Es hat sich ziemlich allgemein ergeben, daß bei pleochroitischen Teilchen die anomale Polarisation mehr die langwelligen Farben betrifft.

Die ultramikroskopischen Untersuchungen lassen es als wahrscheinlich erscheinen, »daß es sich bei den Steinsalzfärbungen im wesentlichen um Ausscheidung von ultramikroskopischen, meist nadel- oder blättchenförmigen, zum Teil pleochroitischen, metallischen Natriumkryställchen handelt, welche innerhalb des von  $cb\mu$  (Kubikmikron) zu  $cb\mu$  variierenden ultramikroskopischen Spaltengefüges des Steinsalzes ungeordnet eingelagert sind«.

Siedentopf stellt die Gründe hierfür folgendermaßen zusammen (S. 285 der Berichte):

1) Die in der Nähe der Siedetemperatur von  $Na$  beschleunigte Entfärbung der natürlich oder künstlich gefärbten Krystalle.

2) Die vollkommene Übereinstimmung der an den einzelnen ultramikroskopischen Teilchen, welche die Färbung erzeugen, beobachteten Farbenscheinungen und insbesondere der Farbenveränderungen bei höheren Temperaturen mit den von Wood an Häuten aus einem Natriummetalle, die im Vacuum hergestellt werden, beobachteten Farben und Farbenumschlägen.

3) Die halbmetallische Absorption der Teilchen, welche sich der metallischen von ultramikroskopischen Gold- und Silberteilchen nähert, und welche auf eine größere Differenz im Brechungsexponenten zwischen Teilchen und  $NaCl$  schließen lassen, als bei Annahme von Subchloriden zulässig wäre.

4) Die Übereinstimmung der ultramikroskopischen Strukturen natürlich und künstlich gefärbter Steinsalze, sowie bei letzteren die Übereinstimmung der additiv und subtractiv gefärbten.

5) Das analoge ultramikroskopische Verhalten der Steinsalzfärbungen mit den durch colloidale Metalle gefärbten Lösungen und Gläsern.

6) Das Auftreten der gleichen ultramikroskopischen Teilchen bei den Färbungen, welche durch Elektrolyse von geschmolzenem Steinsalze entstehen.

7) Daß bei Annahme von Subchloriden die unwahrscheinliche Hypothese sehr vieler Modificationen derselben notwendig würde, die außerdem noch dieselben Farbeigenschaften haben müßten, wie sie für Natriummetall von Wood festgestellt sind.

8) Daß bei künstlich additiven Färbungen mit Kalium ebensoviele und optisch mit  $Na_2Cl$  gleiche Modificationen von  $NaKCl$  angenommen werden müßten, was ebenfalls nicht plausibel ist.

9) Die photoelektrischen Eigenschaften, welche für sich allein bereits Elster und Geitel zu der Annahme von Natriummetall als färbendes Agens geführt hatten.

Die Gründe für das Vorhandensein einer nadel- oder blättchenförmigen Gestalt beruhen:

1) auf dem Auftreten der anomalen, zum Teil von Pleochroismus begleiteten Polarisation der ultramikroskopischen Farbteilchen;

2) auf der ultramikroskopischen Ausscheidung derselben auf ebenfalls ultramikroskopischen Spalten, welche zum größten Teile von fast molekular engen Dimensionen sind.

Als Ursache der natürlichen Färbung von Steinsalz nimmt Siedentopf an (im Anschlusse an die oben referierte Arbeit von Elster-Geitel S. 183), daß »die von außen kommende, den Erdboden durchziehende Becquerelstrahlung im Innern der großen Steinsalzlager teilweise absorbiert und zur partiellen Ionisation des  $NaCl$  verbraucht wird«.

Ref.: K. Stöckl.

**20. Th. Tannhäuser** (in Berlin): **Über Circularpolarisation im rhombischen System** (Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1905, 709).

Die Berichte enthalten nur folgende kurze Inhaltsangabe: »Das  $\alpha$ -Methylmorphimethin krystallisiert rhombisch, sphenoidisch-hemiädrisch. Aus der nach Untersuchungen von Knorr als linksdrehend bestimmten Lösung fallen rechtsgebildete und rechtsdrehende Krystalle aus, die entsprechende Ätzfiguren zeigen. Das Axenverhältnis ist  $a:b:c = 0,7265:1:0,5143$ . An Formen sind beobachtet:  $\{110\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{011\}$ . Die beobachtete Rechtsdrehung beträgt in der Richtung einer optischen Axe  $6^\circ 15'$  für 1 mm (beobachtet  $16^\circ$  bei 2,6 mm) Dicke.«

Ref.: K. Stöckl.

**21. W. Voigt** (in Göttingen): **Über Pyroelektricität an centrisch-symmetrischen Krystallen** (Nachr. v. d. K. Gesellsch. d. Wiss. z. Göttingen 1905, 394—430).

Derselbe: **Über Piezoelektricität centrischer Krystalle** (Ebenda 431—435).

Derselbe: **Über centrische Influenzierung centrischer Krystalle** (Ebenda 435—437)<sup>1)</sup>.

W. G. Hankel hat bekanntlich Jahrzehnte lange Arbeit der Pyroelektricität gewidmet<sup>1)</sup>. Die älteren Untersuchungen über dieses Gebiet sind von ihm

<sup>1)</sup> Vgl. die Bemerkung des Referenten über die Bedeutung der Hankelschen Beobachtungen, diese Zeitschr. 89, 597.

namentlich in der Abh. d. k. Gesell. d. Wiss. in Leipzig 1872, 10, 345 zusammengestellt worden.

Nach Ansicht des Verfs. ist in den meisten Fällen die centrische Erregung ganz ersichtlich nur vorgetäuscht durch centrische Gruppierung acentrisch erregter Bereiche des Krystalles.

Dies kann geschehen:

1) wenn die Krystalle »in Wahrheit physikalisch acentrisch, also insbesondere Conglomerate<sup>1)</sup> von homogenen acentrischen Individuen« darstellen, oder

2) wenn dieselben im allgemeinen centrische Individuen darstellen, welche secundär acentrisch geworden sind.

Die erste Möglichkeit ist beim Boracit gegeben. Mack stellte<sup>2)</sup> aus Krystallen, an denen das Rhombendodekaëder vorherrschte, Kugeln dar, welche er nach dem Kundtschen Verfahren untersuchte. Hierbei wird angenommen, daß die Abkühlung eine oberflächliche, also eine ungleichförmige sei, bei der nur eine dünne Schicht eine von dem Innern abweichende Temperatur besitzt. Der Boracit zerfällt bekanntlich optisch in eine Anzahl Anwachs- und Wachstums- pyramiden, deren Basis je einer Fläche des Rhombendodekaëders entspricht. Die beobachtete pyroelektrische Erregung ist vereinbar mit der Symmetrie der rhombisch-hemimorphen Gruppe, wenn die kurze Diagonale des Grundrhombus hemimorph gedacht wird, und die drei eine trigonale Axe umgebenden Rhomben nach dieser die gleichwertigen Axenenden richten. Bei nur oberflächlicher Abkühlung liegen in diesem Falle die Verhältnisse ähnlich wie bei homogener Abkühlung. Bei dem oktaëdrischen Typus der Boracitkrystalle fällt die hemimorphe Axe mit je einer der drei Würfelnormalen zusammen. Dieser Typus ist scheinbar centrisch-symmetrisch.

Beim Prehnit liegt senkrecht zur polaren Axe eine Zwillings-ebene, dieser ist deshalb ebenfalls nur scheinbar centrisch-symmetrisch bezüglich seines pyroelektrischen Verhaltens.

Verf. ist der Ansicht, daß, »so wenig principiell die Existenz weiterer Analoga zu Boracit und Prehnit zu bestreiten ist, so kann man doch kaum einen der anderen centrisch erregbaren und nicht anderweit als Zwillinge erwiesenen Krystalle mit Sicherheit als ein solches bezeichnen«. »Am nächsten liege« »diese Erklärung« »noch beim Topas«<sup>3)</sup>.

Die zweite Möglichkeit kann auf verschiedene Weise zustande kommen: Als eine secundär polare Eigenschaft, welche auf physikalischen Ursachen beruht, kann der Fall angesehen werden, wenn ein centrischer Krystall durch ein Temperaturgefälle ein elektrisches Moment erhält; dagegen auf chemische Vorgänge kann nach Ansicht des Verfs. eine secundäre polare Erregung zurückgeführt werden, wenn kleine Beimengungen vorhanden sind<sup>4)</sup>.

Können nun aber »centrische Krystalle nicht wirklich, d. h. also in den kleinsten Elementen centrisch-pyroelektrisch erregt werden?«

»Der Fall, daß ein Molekül, d. h. ein neutrales System elektrischer Pole ein Moment besitzt, d. h. in hinreichend großen Entfernungen mit einem Polpaar

1) Dem mineralogischen Sprachgebrauche würde wohl besser die Bezeichnung »Aggregat« entsprechen. D. Ref.

2) Vgl. diese Zeitschr. 8, 503.

3) Bezüglich der Ansicht des Referenten über den Topas sei auf eine im übernächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheinende Mitteilung verwiesen.

4) Vgl. ebenda.

äquivalent ist, >drückt sich analytisch in der Tatsache aus, daß die Kugelfunctionenreihe für die Wirkung eines neutralen Polsystems mit einem beliebig hohen Gliede beginnen kann. Polar wirkende Polsysteme sind nur diejenigen, bei denen das Glied erster Ordnung von Null verschieden ist.< Verschwindet aus der Reihe das Glied erster Ordnung, so hat das folgende die Form:

$$\psi_2 = M_1 \frac{d^2 \frac{1}{r}}{d\lambda_1^2} + M_2 \frac{d^2 \frac{1}{r}}{d\lambda_2^2} + M_3 \frac{d^2 \frac{1}{r}}{d\lambda_3^2};$$

$M_1, M_2, M_3$  sind die Momente zweiter Ordnung nach den zweiseitigen Axenrichtungen  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ;  $r$  der Abstand des Momentes vom Aufpunkte. Ein Potential von dieser Form läßt sich deuten als die Wirkung von drei Polsystemen zu je vier unter einander absolut gleichen, paarweise entgegengesetzten Polen, von denen jedes System seine Pole in der Anordnung  $+- - +$ , oder  $- + + -$  in einer zu  $\lambda_1, \lambda_2$  oder  $\lambda_3$  parallelen Geraden besitzt. Die Annahme derartiger, centrisch-symmetrischer Pole hat nach der Elektronentheorie keine Schwierigkeiten.

Seien  $n_x, n_y, n_z$  die Richtungscosinus der Normalen  $n$  des Flächenelementes  $do$  eines Volumelementes, welches aus parallel angeordneten Molekülen besteht, so sind die Flächendichten proportional mit  $\mu_1 n_x, \mu_2 n_y, \mu_3 n_z$ . Eine Erregung durch Erwärmung kommt dann zustande, wenn die Momente  $\mu_h$  Functionen der Temperatur sind. Bei homogenen regulären Krystallen fällt die Erregung fort, nicht aber bei den übrigen Systemen.

Speziell für hexagonale, tetragonale und trigonale Krystalle wird bei homogener Erregung:

$$\eta_2 = (\mu_3 - \mu_1) \int n_z \frac{d^2 \frac{1}{r}}{d\lambda_z^2} do.$$

Hat der Körper speziell Kugelform, so treten, wenn  $\mu_3 - \mu_1 > 0$ , in polaren Zonen von der Breite von rund  $55^\circ$  Kraftlinien aus, in den äquatorialen Zwischenräumen dagegen ein. Das Kundtsche Verfahren würde also in den polaren Zonen Mennige, in der äquatorialen Schwefelbestäubung liefern, zwischen beiden einen Gürtel fehlender Wirkung.

Ist der betrachtete Körper ein Polyeder mit lauter gleichartigen Flächen, z. B. ein Kalkspatspaltungsstück, so haben die Polkanten, wenn  $\mu_3 - \mu_1 > 0$  positive, die äquatorialen negative Ladungen. Hat der Körper die Form eines zur  $x$ -Axe parallelen Prismas oder Cylinders, welche von der Basis begrenzt sind, so umkreisen die Kraftlinien die Randcurven derart, daß sie aus den Grundflächen aus- und in die Prismenflächen eintreten. Auf der Basis ist deshalb in der Nähe der Randkanten positive, auf den Prismenflächen in der Nähe der Randkanten scheinbar negative Ladung in maximaler Dichte. Für die experimentelle Untersuchung eignet sich die zweite Form des Objectes; die Ladungen erscheinen hier nur auf den Kanten. Damit keine zwei entgegengesetzt geladene Kanten einander zu nahe kommen, gibt man dem Präparate die Form einer geraden vierseitigen Säule mit einem Rhombus oder Quadrat als Grundfläche; die eine Diagonale der Querfläche gehe parallel zur Hauptaxe, die Längskanten der Säule also senkrecht zur Hauptaxe.

Die obere und die untere Säulenkante haben dann eine Ladung mit der

linearen Dichte  $2(\mu_3 - \mu_1)n_2a_2$ ; die beiden mittleren Kanten die entgegengesetzten Ladungen.

Dasselbe Verfahren läßt sich dann auch auf rhombische Krystalle übertragen. Geht die Säulenaxe der  $X$ -Axe parallel, während die  $Y$ - und die  $Z$ -Axe den Diagonalen des Querschnittes der Säule parallel gehen, so haben die Säulen- kanten die Ladungen  $\pm \pi n_2 a_2 (\mu_3 - \mu_1)$ . Verwendet man drei Prismen, deren Axen der  $x$ -, der  $y$ - und der  $z$ -Axe entsprechen, so erhält man drei Beobachtungen, welche von den Differenzen  $(\mu_3 - \mu_2)$ ,  $(\mu_1 - \mu_3)$ ,  $(\mu_2 - \mu_1)$  abhängen. Wenn der Vorgang der elektrischen Erregung auf centrisch erregten Elementarteilchen beruht, dann dürfen die drei beobachteten Erregungen nicht gleiches Vorzeichen haben.

Zur Beobachtung der Ladungen auf den Kanten wurden letztere von Blechstreifen eingefaßt, welche leitend mit dem Elektrometer verbunden waren. Um die Präparate bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, wurden dieselben abwechselnd in Bäder von kaltem und warmem Paraffinöl getaucht.

Die Orientierung der Krystalle gegen das Coordinatensystem ist so gewählt, daß bei einaxigen die  $z$ -Axe in die Hauptaxe fällt, bei rhombischen die  $x$ -Axe in die Makro-, die  $y$ -Axe in die Brachydiagonale. Ist hiernach  $\mu_3 - \mu_1$  bei einem einaxigen Krystalle positiv, dann wird ein prismatisches Präparat, dessen Axe normal und dessen eine Querdiagonale parallel zur Hauptaxe liegt, beim Erwärmen an den Polkanten positiv, an den Äquatorialkanten negativ. Ist bei einem rhombischen Krystalle  $\mu_2 - \mu_1 > 0$ , so wird ein prismatisches Präparat, dessen Axe parallel der Verticalaxe, dessen Querdiagonale parallel den Makro- und Brachydiagonalen, beim Erwärmen an den brachydiagonalen Kanten positiv, an den makrodiagonalen Kanten negativ.

Die Beobachtung ergab:

Calcit  $\mu_3 - \mu_1 < 0$  klein, Dolomit  $\mu_3 - \mu_1 < 0$  klein, Beryll  $\mu_3 - \mu_1 < 0$  sehr klein, Topas  $\mu_3 - \mu_2 < 0$  mittel,  $\mu_1 - \mu_3 < 0$  groß,  $\mu_2 - \mu_1 > 0$  groß, Baryt  $\mu_3 - \mu_2 < 0$  sehr groß,  $\mu_1 - \mu_3 > 0$  sehr groß,  $\mu_2 - \mu_1 > 0$  groß, Cölestin  $\mu_3 - \mu_2 < 0$  sehr groß,  $\mu_1 - \mu_3 < 0$  mittel,  $\mu_2 - \mu_1 > 0$  groß.

Diese Beobachtungen liefern zwar keinen »völlig zwingenden Beweis« für eine wirklich centrische Erregung, aber sie stehen mit der Annahme einer solchen nicht in Widerspruch.

Existiert der centrischen Pyroelektricität entsprechend auch eine centrische Piëzoelektricität, dann sind die Momente  $\mu_{hk}$  nicht nur Functionen der Temperatur, sondern auch der Deformationen  $x_x$  usw. Drückt man die Deformationsgrößen  $x_x$  usw. durch die Druckcomponenten  $X_x$  usw. aus, dann lauten für einen rhombischen Krystall die Beziehungen zwischen den Momenten und den Druckcomponenten:

$$\begin{aligned}\mu_{11} &= \beta_{11}X_x + \beta_{12}Y_y + \beta_{13}Z_z, & \mu_{23} &= \beta_{44}Y_z, \\ \mu_{22} &= \beta_{21}X_x + \beta_{22}Y_y + \beta_{23}Z_z, & \mu_{31} &= \beta_{55}Z_x, \\ \mu_{33} &= \beta_{31}X_x + \beta_{32}Y_y + \beta_{33}Z_z, & \mu_{12} &= \beta_{66}X_y.\end{aligned}$$

Für das tetragonale und hexagonale System werden:

$$\beta_{11} = \beta_{22}, \beta_{12} = \beta_{21}, \beta_{13} = \beta_{23}, \beta_{31} = \beta_{32}.$$

Für isotrope Körper verschwinden die  $\beta_{hk}$  nicht, die centrisch piëzoelektrische Erregung ist also principiell nicht auf Krystalle beschränkt.

Experimentelle Untersuchungen des Verfs. an den auch für die pyroelektrische Untersuchung benutzten Präparaten ergaben wenigstens die Möglichkeit centrischer piëzoelektrischer Erregungen.

Endlich kann auch durch Influenz ein centrischer Krystall centrisch erregt werden.

Ref.: J. Beckenkamp.

**22. A. Osthoff** (in Göttingen): **Über Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillingssebenen vollkommen durchsichtiger, inactiver einaxiger Krystalle** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1905, Beil.-Bd. 20, 1—122).

Schon J. Graulich hat (1853—1856) Untersuchungen über die Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillingssebenen in optisch einaxigen, inactiven vollkommen durchsichtigen Krystallen angestellt. Verf. zeigt, daß diese in einem Falle einer Correctur bedürfen. Später (1888) hat Lord Rayleigh die Reflexion des Lichtes an Zwillingssebenen optisch zweiaxiger Krystalle, aber nur in beschränkter Ausdehnung behandelt.

Aus der Huygensschen Construction folgen für inactive, durchsichtige, optisch anisotrope Krystalle die beiden Fundamentalsätze:

1) Die Normalen zusammengehöriger einfallender, reflectierter und gebrochenen Wellen sind der Einfallsebene parallel.

2) In einem solchen Systeme von Wellen hat das Verhältniß der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zum Sinus des Neigungswinkels der Wellennormale gegen das Einfallslot für alle Wellen den gleichen Wert.

Zur Ableitung der Amplituden der reflectierten und der gebrochenen Wellen müssen die Bedingungen berücksichtigt werden, welche beim Durchgange des Lichtes durch die Gängebene zweier verschiedener Medien zu erfüllen sind. Die elektromagnetische Lichttheorie fordert Stetigkeit der zur Grenzebene parallelen Componenten der magnetischen und der elektrischen Kraft.

Der geometrische Verlauf der Erscheinungen wird vom Verf. nach der Methode von Mac Cullagh abgeleitet, indem mit Hilfe der Indexflächen der beiden an einander grenzenden Medien aus der Normalrichtung und der Geschwindigkeit der einfallenden Wellen der entsprechende Wert für die reflectierte und für die gebrochene Welle ermittelt werden.

Die Grenzbedingungen werden für den magnetischen Kraftvector behandelt.

Im großen und ganzen werden hierdurch die von Graulich abgeleiteten Gesetze bestätigt, jedoch müßten die für den »Querschnitt«, d. h. den zum gemeinsamen Hauptschnitt und zur Zwillingssebene senkrechten Schnitt zum Teil berichtigt werden.

Zur Prüfung der gewonnenen Resultate bezüglich der Intensität der reflectierten Wellen wurde folgender Versuch ausgeführt: Ein Kalkspatzwilling nach der Gleitfläche wurde durch einen verticalen Spalt, dem der Hauptschnitt des Zwillings parallel ging, beleuchtet. Der Zwilling lieferte vier Bilder, von welchen eines vor und nach der Reflexion an der Zwillingsgrenze ein ordentliches war. Die für den Fall der senkrechten Incidenz auf die Eintrittsfläche des Kalkspates beobachteten Intensitäten stimmten mit den aus den abgeleiteten Formeln berechneten überein.

Ref.: J. Beckenkamp.

**23. P. Kämmerer (in Göttingen): Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inactiven durchsichtigen Krystallplatten** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1905, Beil.-Bd. 20, 159—320).

F. E. Neumann ging (1835) bei seinen theoretischen Untersuchungen von den Constanten der Strahlenfläche aus. J. Mac Cullagh (1835—1837) bediente sich der Indexfläche. H. A. Lorenz behandelte 1877 die Krystallreflexion vom Standpunkte der von Maxwell begründeten elektromagnetischen Lichttheorie.

»Die vorliegende Abhandlung versucht in der Hauptsache die exacte analytische Formulierung der Polarisationsverhältnisse, wie sie sich gestalten einmal für die ins Außenmedium gebrochenen Strahlen, die aus den im Krystalle streifend einfallenden Strahlen entstehen, sodann für die etwas complicierten Grenzfälle der partiellen und totalen Reflexion natürlichen Lichtes am Krystalle.«

Als Grundlage für die Ableitung der Gesetze der Reflexion und Brechung dienten wie bei der vorigen Arbeit die Grenzbedingungen des magnetischen Licht-vectors.

Die Untersuchung ergab unter anderem das merkwürdige Resultat, daß die in dem inneren Grenzstrahlenkegel der Totalreflexion auftretenden Polarisationserscheinungen im allgemeinen verschieden sind von denen, die man in Verbindung mit dem inneren Grenzkegel der Brechung nach streifendem Einfall beobachtet. Die Erscheinungen werden nur gleich für gewisse Symmetrielagen von Grenz- und Einfallsebene und für den Fall, daß ein einaxiger Krystall sich in einem Medium befindet, dessen Brechungsindex mit dem ordentlichen Strahle des Krystalles übereinstimmt.

Der von Ketteler angegebene Beweis für die Übereinstimmung der Polarisationserscheinungen in diesen beiden Fällen ist nicht richtig.

Die von J. Nörrenberg (vgl. diese Zeitschr. 15, 325) an Kalkspatplatten, welche in Monobromnaphthalin eingetaucht waren, vorgenommenen Beobachtungen stimmen zwar mit den Kettelerschen Formeln überein, aber nur, weil hier der Brechungsexponent (1,658 für die *D*-Linie) des ordentlichen Strahles des Calcits und der des Monobromnaphthalins (1,658 für die *D*-Linie) annähernd gleich sind. Wird jedoch eine schwächer brechende Flüssigkeit angewendet, dann stimmen die Beobachtungen mit den Kettelerschen Formeln nicht mehr überein.

Ref.: J. Beckenkamp.

**24. W. Mönch (in Göttingen): Über die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfür, Silber-, Blei- und schwarzem Quecksilbersulfid** (Ebenda 365—435).

Verf. bedient sich zur Bestimmung der Widerstände der Wheatstone-schen Brückenmethode mit einer von W. Nernst angegebenen Abänderung, durch welche die Übergangswiderstände eliminiert und bestimmt werden können. Aus Krystallen, größeren Spaltungsstücken und derbem Material wurden prismatische oder cylindrische Körper hergestellt; ferner wurden Pulver zu Cylindern von ca. 2 cm Länge und 0,83 cm Durchmesser gepreßt. Die Beobachtungen geschahen bei Zimmertemperatur, oder auch in einem Luftbade, zuweilen auch in einem Wasser- oder Paraffinbade.

1) Kupfersulfür. Kupferglanz von Bristol, Connecticut, ferner von Redruth, sowie künstliches Kupfersulfür, das sich unter dem Mikroskope als regulär erwies, verhielten sich annähernd gleich. Verf. vermutet, daß das reguläre Pulver



durch die Pressung ebenfalls in die rhombische Form übergegangen sei. Entsprechend den Beobachtungen von Hittorf liegt zwischen  $400^{\circ}$  bis  $440^{\circ}$  ein Umwandlungspunkt; oberhalb  $450^{\circ}$  fand Verf. einen zweiten, bisher nicht bekannten Umwandlungspunkt. Unterhalb  $95^{\circ}$  nimmt der Widerstand mit wachsender Temperatur ab. Ähnlich verhält sich die zweite Modification, welche zwischen  $95^{\circ}$  und  $450^{\circ}$  existiert; dagegen scheint bei der dritten, über  $450^{\circ}$  liegenden Modification der Widerstand mit der Temperaturerhöhung zu wachsen.

2) Silbersulfid wurde verwendet a) in Form von Krystallbruchstücken von Schneeberg i. S., b) in Form von Cylindern aus Krystallpulver von Freiberg, c) in Form von Cylindern aus Pulver von amorphem künstlichem Silbersulfür. Letzteres scheint bei  $65^{\circ}$  in den krystallinen Zustand überzugehen.

Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur fortwährend ab. Umwandlungspunkte liegen oberhalb  $90^{\circ}$  und oberhalb  $470^{\circ}$ .

3) Durch Pressen der Componenten hergestellte Mischungen aus Kupfersulfür und Silbersulfid nehmen bei gewöhnlicher Temperatur einen um so höheren Widerstand an, je mehr Silbersulfid sie enthalten. Alle Mischungen besitzen oberhalb  $70^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt, welcher sich mit wachsendem  $Ag_2S$ -Gehalte nach höheren Temperaturen verschiebt.

4) Bleisulfid, in Form von Cylindern, welche aus natürlich vorkommendem Schwefelblei gepreßt waren, ließ sich durch mehrfaches Erhitzen auf  $400^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  in einen Zustand guter elektrischer Leitfähigkeit überführen. Indessen mit der Zeit verschlechtert sich die Leitfähigkeit wieder. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur stetig ab.

Bleischweif von Clausthal zeigt mit der Stromintensität zunehmende Leitfähigkeit.

5) Schwarzes künstliches Quecksilbersulfid zeigt keinen Umwandlungspunkt und eine mit der Temperatur ein wenig zunehmende Leitfähigkeit.

F. Braun fand eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Sulfiden. Mit wachsender Stromstärke zeigte sich in den meisten Fällen zunehmende Leitfähigkeit. Verf. fand dasselbe anomale Verhalten bei Kupfersulfür, bei Bleiglanz und besonders stark beim Silbersulfid. An Bleiglanz vorgenommene Untersuchungen des Verfs. ergaben, daß diese Anomalie nicht etwa auf Polarisierung beruhe, daß vielmehr nur auf metallische Leitfähigkeit des Bleiglänzes geschlossen werden könne.

Ref.: J. Beckenkamp.

**25. V. de Souza-Brandão** (in Lissabon): Über eine Dispersionsformel der Doppelbrechung im Quarz und deren Verwendung beim Babinet'schen Compensator (Centr. bl. f. Min. usw. 1905, 23—29).

Ist  $w$  der Betrag der Drehung, um welchen die Compensatortrommel gedreht werden muß, um einen dunklen Streifen durch seinen benachbarten zu ersetzen, so ist  $\frac{\lambda}{w} = k$  die Compensatorconstante für Licht von einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ . Bedarf es zur Compensation irgend eines Gangunterschiedes  $d$  einer Trommeldrehung  $\nu$ , so ist  $d = k\nu$ .

Für Licht von beliebiger Wellenlänge  $x$  gilt:

$$k_x = p(\epsilon - w)_x,$$

worin  $p$  die sogenannte absolute Constante und  $\varepsilon - \omega$  die Stärke der Doppelbrechung des Quarzes darstellen. Aus  $k_x$  folgt der Gangunterschied  $d_x$ , zu dessen Compensation die Drehung  $u$  erforderlich ist, nach der Formel

$$d_x = k_x u.$$

Die Dispersion der Doppelbrechung  $\varepsilon - \omega$  ergibt für die Linien  $B$  bis  $H$  in genügender Annäherung die Gleichung

$$\varepsilon - \omega = a + b\lambda^{-1}, \text{ wobei } a = 8,324 \cdot 10^{-3}, b = 0,4867 \cdot 10^{-6}.$$

Ist die Constante  $p$  etwa mittels  $Na$ -Licht ein für allemal bestimmt, und der Betrag  $w$  beobachtet, dann kann die Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichtes bestimmt werden aus der Gleichung:

$$\lambda = \frac{p}{2} \left( a + \sqrt{a^2 w^2 + \frac{4bw}{p}} \right).$$

Ref.: J. Beckenkamp.

**26. C. Viola** (in Rom): **Über das Grundgesetz der Krystalle** (Centralbl. f. Min. usw. 1905, 225—236).

Verf. entwickelt in Erwiderung auf Einwände von Fr. Becke und H. Hilton folgende Ansicht: die Krystallflächen stehen senkrecht zu kleinsten Werten der Cohäsion. »Die Normalen der Spaltflächen werden mit denjenigen kleinsten Werten der Cohäsion zusammenfallen, je spitzer das Minimum der Cohäsion ist, oder wenn das Minimum eine Unstetigkeit ist. Ferner werden die Vicinalflächen dort am meisten auftreten, wo das Minimum der Cohäsion recht stumpf ist; daher sind die vollkommenen Spaltungsflächen von verhältnismäßig wenig Vicinalflächen begleitet.«

Nach Ansicht des Verf. ist »die Lehre von der Gitterstructur ein Dogma, und sie gehört eher zur Metaphysik als zur Krystallographie«. Verf. will die Krystallgesetze durch Messung anschaulich machen, »und diese Messung kann nicht nur auf feste, sondern auch auf plastische Krystalle, sogar auf flüssige Krystalle ausgedehnt werden, wo die Gitterstructur keine Anwendung finden wird«.

Referent hat seine Auffassung dieser Frage in dieser Zeitschr. u. a. **39**, 206 und 634; **36**, 145 und 446 niedergelegt.

Ref.: J. Beckenkamp.

**27. H. Hilton** (in Bangor, North Wales): **Über C. Violas Ableitung des Grundgesetzes der Krystalle** (Ebenda 553—555).

Verf. hält den vorigen Ausführungen Violas entgegen: 1) daß die von Viola zur Erklärung des Inhaltes seiner Schlüsse »aufgestellten Hypothesen unzulässig seien, und 2) daß die Argumente, mit denen er die Schlüsse aus seiner Hypothese ableitet, mathematisch unhaltbar« seien.

Ref.: J. Beckenkamp.

**28. S. Nakamura** (in Göttingen): **Über einen Quarzhalbschattenapparat** (Ebenda 267—279).

Verf. verwendet eine Quarzdoppelplatte, welche, wie die Soleil'sche, aus einer rechten und einer linken Quarzplatte besteht, welche beide senkrecht zur

Axe geschnitten sind und neben einander gekittet werden. Während aber die Soleilsche Platte gewöhnlich 3,75 mm dick ist, um die teinte sensible zwischen parallelen Nicols zu zeigen, beträgt die Plattendicke beim Apparate des Verfs. nur  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  mm.

Sind  $OP$ ,  $OP_1$ ,  $OP_2$  und  $OA$  die Polarisatiosenebenen des Polarisators, der Strahlen die aus der links- bezüglich rechtsdrehenden Quarzplatte kommen, und des Analysators. Seien  $\varepsilon = P_1OP$ ,  $\chi = AOP$ ,  $i$  die Intensität des einfallenden Lichtes, so sind die Intensitäten der beiden Hälften des Gesichtsfeldes:

$$J_1 = i \cos^2 (\chi - \varepsilon), \quad J_2 = i \cos^2 (\chi + \varepsilon).$$

Gleiche Helligkeit ist für  $\chi = \frac{\pi}{2}$  und  $\chi = 0$  vorhanden. Bei gekreuzten Nicols ist diese  $J_0' = i \sin^2 \varepsilon$ .

Wird der Analysator um den kleinen Winkel  $\theta$  aus der zur Polarisation senkrechten Stellung gedreht, so wird der Helligkeitsunterschied der beiden Felder:

$$\frac{J_1 - J_2}{J_0'} = \frac{4\theta}{\tan \varepsilon}.$$

Wird zwischen Quarzdoppelplatte und Polarisator eine doppeltbrechende Krystallplatte eingeschoben, und seien  $OH_1$  und  $OH_2$  die Polarisatiosenebenen der schnelleren bezüglich langsameren Welle im Krystalle,  $\angle POH_1 = \varphi$ ,  $\Gamma$  der Gangunterschied im Krystalle; die Intensität bei gleichmäßig hellem Gesichtsfelde ist dann:

$$J_0' = i^2 \sin^2 \varepsilon, \text{ wenn } \varphi = 0, \text{ oder } \varphi = \frac{\pi}{2};$$

$$J_1 - J_2 = i \sin 2\varepsilon \sin 4\varphi \sin^2 \pi \frac{\Gamma}{\lambda} \text{ ist der Intensitätsunterschied.}$$

Soll die Anordnung möglichst empfindlich sein, dann muß 1)  $\varepsilon$  klein, 2)  $\sin \pi \frac{\Gamma}{\lambda}$  möglichst groß sein. Aus 1) folgt, daß die Quarzdoppelplatte dünn sein muß. Aus 2) folgt, daß eine »Halbwellenlängenplatte« als Krystallplatte am empfindlichsten ist, d. h. wenn  $\lambda$  so gewählt wird, daß die Bedingung 2 erfüllt wird.

Die Quarzdoppelplatte darf sowohl mit dem Analysator als auch mit dem Polarisator verbunden sein. Ist die Quarzdoppelplatte genügend dünn ( $\frac{1}{2}$  mm), dann bleibt die Einrichtung für das ganze Spectrum sehr empfindlich.

Ref.: J. Beckenkamp.

**29. E. Sommerfeldt (in Tübingen): Eine Erweiterung der Complicationsregel (Centralbl. f. Min. 1905, 427—429).**

Die Complicationsregel lautet nach Baumhauer: »Innerhalb einer flächenreichen Zone läßt sich das Symbol einer jeden beobachteten Fläche aus den Symbolen der benachbarten durch Addition der gleichstelligen Indices ableiten.« In dieser Fassung erleidet das Gesetz vereinzelt Ausnahmen, indem nicht alle Flächen dieser Forderung genügen. Verf. stellt deshalb die erweiterte Forderung, daß statt der rein additiven Zusammensetzbarkeit einer Zwischenfläche, ihr Symbol

aus den mit geeigneten Multiplicitäten versehenen Symbolen der angrenzenden sich additiv ableite. Z. B. rein additiv ist:

$$(240) = (040) + (230);$$

nach der erweiterten Regel würde sich dagegen z. B. ergeben:

$$(6\bar{4}0) = 2(2\bar{4}0) + 4 \cdot (2\bar{3}0).$$

Für die Multiplicitäten kommen nur die einfachsten Zahlen in Frage, gewöhnlich nur der Factor 1, schon seltener der Factor 2 usw.

Je weiter die obere Grenze der Multiplicität hinausgeschoben wird, um so mehr nähert sich die Complicationsregel dem krystallographischen Grundgesetze.

Ref.: J. Beckenkamp.

**80. J. Koenigsberger und O. Reichenheim** (in Freiburg i. B.): **Über das Verhalten einiger krystallisierter natürlicher Metallsulfide und -oxyde gegen elektrische Strömung und gegen Strahlung** (Centralbl. f. Min. 1905, 454—470).

Ist  $n$  der Brechungsindex gegen das Vacuum,  $\kappa$  der Absorptionsindex,  $\sigma$  die absolute Leitfähigkeit einer Substanz und  $\tau$  die Dauer der elektromagnetischen Schwingung, so soll nach Maxwell die Beziehung gelten:  $n^2\kappa = \sigma\tau$ .

Ist der Schwächungscoefficient  $a$  definiert durch  $J' = Je^{-ad}$ , so folgt aus voriger Beziehung:  $a = \frac{4,02 \cdot 10^5}{n} \cdot \sigma'$ , worin  $\sigma'$  die auf  $Hg = 1$  bezogene Leitfähigkeit ist.

Als Quelle langer Wärmewellen benutzt Verf. einen Auerbrenner; die Wärmewirkung wurde gemessen durch eine Thermosäule. Die vom Verf. untersuchten Erze wurden zur Prüfung ihrer Durchlässigkeit in Form sehr dünner Plättchen in den Gang der Wärmestrahlen eingeschaltet.

Die Messung des elektrischen Leitvermögens geschah in der Wheatstoneschen Brückenordnung mit Gleichstrom und mit Wechselstrom. Keine der untersuchten Substanzen zeigte, sowohl während, als nach dem Durchgange des Stromes irgend welche Polarisierung, die größer als  $\frac{1}{100000}$  Volt wäre. Eine elektrolytische Leitung kommt daher nicht in Betracht.

Eisenglanz von Elba. Für Platten parallel  $(10\bar{1}0)$  ermittelt Verf. die Werte:

$$\begin{array}{cccc} \lambda = 0,5-4,0 & 4,6-4,0 & 4,0-4,0 & 4,5-4,0 \mu \\ a = & 26 & 24 & 17 \quad 47 \end{array}$$

Die Abhängigkeit von  $a$  von der Wellenlänge läßt sich durch Überlagern zweier Gebiete selectiver Absorption, eines im Ultraviolett, das andere zwischen 20 und 40  $\mu$ , auf kontinuierliche gleichmäßige Absorption zurückführen. Für diese würde  $a$  etwa 20 betragen.

Für Stäbe senkrecht zur Hauptaxe fand Verf.  $\sigma' = 2,20 \cdot 10^{-4}$ ,  
- - parallel - - - -  $\sigma' = 0,805 \cdot 10^{-4}$ .

Für den Mittelwert von  $a$  folgt aus der directen Beobachtung der Wert 20, nach der Maxwellschen Gleichung 36.

Markasit von Leitmeritz, Böhmen. Die Beobachtung an Platten  $\parallel (010)$  ergab:

$$\begin{array}{cccc} \text{für } \lambda = & 1,6-4,0 & 4,0-15 & 15-40 \mu \\ a = & 12,8 & 12,8 & 14,1 \end{array}$$

$$\sigma' \parallel b = 9,43 \cdot 10^{-6}, \quad \parallel a \text{ und } \parallel c = 4,18 \cdot 10^{-6}.$$

Im Mittel:  $a$  beobachtet 13, nach Maxwell berechnet 0,48.

Molybdänglanz von Okanogan County, Washington. Spaltplättchen || (0001) ergaben:

$$\begin{array}{cccc} \lambda = & 0,5-4,0 & 1,6-4,0 & 4,0-40 & 15-40 \mu \\ a = & 14,32 & 24,64 & 13,09 & 9,53 \end{array}$$

$$\sigma' \parallel \text{der Hauptaxe } 1,69 \cdot 10^{-5}, \quad \parallel \text{der Spaltfläche } 1,09 \cdot 10^{-4}.$$

Im Mittel  $a$  beobachtet 14, berechnet 11,6.

Pyrit von Val Giuf, Graubünden.

$$a \text{ im Mittel beobachtet } 40, \quad \sigma' = 3,81 \cdot 10^{-3}, \quad a \text{ berechnet } 267.$$

Antimonglanz von Skikoku, Japan.

$$\begin{array}{cccc} \lambda = & 0,5-4,0 & 1,6-4,0 & 4,0-40 & 15-40 \mu \\ a = & 0,252 & 0,203 & 0,209 & 0,234 \\ \sigma' = & 10^{-15} & & & \end{array}$$

Das Maxwellsche Gesetz ist also beim Antimonglanz nicht erfüllt.

Bleiglanz von Val Strim bei Sedrun, Schweiz.

$$\sigma' = 0,0354.$$

$a$  nicht bestimmbar.

Kupfersulfür künstlich.

$\sigma'$  ändert sich beträchtlich mit der Temperatur. Eine Umwandlungstemperatur fand Verf. zwischen  $83^{\circ}$  und  $92^{\circ}$ .

Graphit muß als Element ein Nichtelektrolyt sein, zeigt aber eine starke Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur.

Im allgemeinen zieht Verf. folgende Schlüsse:

Die Maxwellsche Beziehung zwischen Absorption der Strahlung und elektrischer Leitfähigkeit stimmt für Substanzen, deren Leitfähigkeit von der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-4}$  ist.

Um so kleiner das Leitvermögen, um so größer die Absorption. Für hohes Leitvermögen ist die beobachtete Absorption geringer als die theoretisch berechnete.

Die Erze zeigen im sichtbaren Gebiete, z. T. noch im Ultrarot (bis  $4,5 \mu$ ) starke selective Absorption, welche den Metallglanz bedingt. Im Ultrarot ist das Reflexionsvermögen hauptsächlich durch hohe Brechungsexponenten bedingt. Die Leitung kann nicht als elektrolitisch bezeichnet werden.

Der Widerstand nimmt für alle Verbindungen, deren Leitvermögen kleiner als  $2 \cdot 10^{-2}$  ist, mit steigender Temperatur ab, bei Substanzen mit höherem Leitvermögen, wie beim Bleiglanz und Pyrit, zu.

Ref.: J. Beckenkamp.

**31. O. Lehmann (in Karlsruhe): Flüssige Krystalle, sowie Plasticität von Krystallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen** (mit 483 Figuren im Text und 39 Tafeln in Lichtdruck. Leipzig 1904, 264 Seiten).

**K. Schenck (in Marburg): Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle** (mit 86 Textfiguren. Leipzig 1905, 159 Seiten).

Die beiden Bücher sollen sich nach der Absicht der Autoren gegenseitig ergänzen. Lehmann beschreibt vorwiegend die Erscheinungen, die sich bei der Betrachtung mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes zeigen, Schenck behandelt die Untersuchungen der Physikochemiker, zum Teil unter Mitteilung neuer oder wenig zugänglicher Beobachtungen von Schenck, Eichwald, Bühner. Beide Autoren, insbesondere Lehmann, benutzen die Ergebnisse der Untersuchungen im Anschluß an ihre zusammenfassende Darstellung zu Schlußfolgerungen von allgemeineren Gesichtspunkten aus, nachdem gerade die Erforschung des eigentümlichen Phänomens für die Krystalphysik und für unsere Anschauungen über den krystallisierten Zustand von der größten Bedeutung ist.

Es werden so durch die beiden Bücher, deren Inhalt nach den wichtigsten Punkten hin kurz dargestellt sei, nicht nur die erhaltenen Forschungsergebnisse zugänglicher gemacht, auch die anschließende Erörterung zum Teil noch schwebender Grundfragen unter Berücksichtigung einer sehr umfangreichen Literatur dürfte manche Anregung enthalten.

4. Der Inhalt des Buches von Lehmann läßt sich kurz in zwei Hauptteile zusammenfassen: der eine Teil behandelt die Versuchsmethode und zahlreiche Beobachtungen mit Hilfe des Mikroskopes an einzelnen Beispielen. Die sich darbietenden optischen Erscheinungen sucht Lehmann überall zu erklären, wenn auch die ziemlichen Schwierigkeiten oft nur durch verschiedentliche Annahmen zu überwinden sind. Den größeren Raum nehmen die angeknüpften Erörterungen über Krystall- und Molekularphysik ein.

#### Beobachtungen über flüssige Krystalle.

Die Continuitätstheorie der Aggregatzustände und die Raumgittertheorie der Krystallstruktur scheinen von vornherein Plasticität und Fließen der Krystalle auszuschließen. Dennoch waren schon längst mancherlei Beobachtungen gemacht, welche auf eine gewisse Plasticität hindeuteten. Es sind dies Beobachtungen über das Fließen von Metallen unter starkem Drucke, ohne Vermittelung der Schmelzung, über Transkrystallisation von Körpern unter Druck, über Translation und künstliche Zwillingsbildung. Auf eine außerordentliche Bildsamkeit der Krystalle deuteten auch eigene Beobachtungen über die Biegsamkeit bei Gyps, Ammoniumnitrat (Modification über  $32^{\circ}$ ) usw.

Es fanden sich aber bald Beispiele von hoher Plasticität, ähnlich der von Flüssigkeiten, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eigenschaften, wie sie Krystalle charakterisieren. Als erste entdeckte Beispiele führt Lehmann die kubische Modification des Jodsilbers und dann das Cholesterylbenzoat an, denen bald weitere Fälle folgten, welche zur oben genannten Schlußfolgerung nicht paßten. Lehmann unterscheidet die Körper mit diesen eigentümlichen Erscheinungen in fließende und flüssige Krystalle. Der Unterschied zwischen beiden ist nicht scharf. Der fließende Krystall wird durch die Oberflächenspannung nur an den Ecken und Kanten gerundet oder in elliptische oder cylindrische Form gebracht; doch fließen zwei in Berührung gebrachte Individuen zusammen. Der flüssige

Krystall ist in frei schwebendem Zustande kugelförmig und verhält sich wie ein Flüssigkeitstropfen.

**Fließende Krystalle.** Als Beispiele für die fließenden Krystalle werden verschiedene ölsäure Salze, Cholesterylbenzoat, Cholesterylacetat, Cholesterylpropionat, sowie Hydrocarotinbenzoat angeführt. Neben den ölsäuren Salzen eignet sich zur Beobachtung am besten Cholesterylbenzoat. Getrennte Krystallindividuen erhält man aus Lösungen in Colophonium. Die Krystalle sind eiförmig gestaltet, mit deutlichen Spitzen und schönen Polarisationsfarben. Die Oberflächenspannung an der Grenze von Lösung und Krystall scheint nur gering zu sein. Bei der Abkühlung einer heißen Lösung bilden sich nur kleine Kryställchen der fließend krystallinischen Modification. p-Azoxybenzoessäureäthylester zeigt größere Wachstumsgeschwindigkeit der fließend krystallinischen Modification und bildet leicht lange Nadeln, die oft deutlich, ebenso wie ölsäures Ammoniak, die Erscheinung des Zusammenfließens und parallelen Verwachsens, anscheinend mit recht regelmäßigen Deformationen, zeigen. Bei bestimmter Orientierung der zusammenfließenden Einzelkrystalle kann es auch zur Zwillingbildung kommen oder es entstehen regelmäßige mosaikartige Muster. Die einzelnen Partien oder Individuen sind im polarisierten Lichte zu unterscheiden. Zwischen Orientierung der fließenden Krystalle und Oberflächenspannung scheint eine gewisse Beziehung zu bestehen. Bei p-Azobenzoessäureäthylester scheint sich die optische Axe immer senkrecht zur Oberfläche zu stellen; kommt eine Nadel mit ihrer Spitze in Berührung mit einer Luftblase, so verbreitert sich die Nadel längs der Blasenoberfläche, wobei die Auslöschungsrichtung senkrecht zu dieser Oberfläche steht. Farbstoffe werden von den fließenden Krystallen in erheblicher Menge aufgenommen, wodurch oft künstlicher Dichroismus erzeugt wird.

**Flüssige Krystalle.** Die ersten und bekanntesten Beispiele sind: p-Azoxyanisol<sup>1)</sup>, p-Azoxyphenetol, Azin des p-Oxäthylbenzaldehyds, p-Methoxyzimmtsäure (farblos) u. a. Flüssigkeitsnatur, Homogenität und homogene Structur müssen bewiesen sein, wenn man von flüssigen Krystallen reden will. Die erstere folgert Lehmann aus dem Bestreben, strenge Kugelform anzunehmen (»Krystalltropfen«). Über Homogenität siehe bei Schenck! Die Homogenität der Structur prüft Lehmann durch die mikroskopische Untersuchung flüssiger Krystalle. Beim langsamen Erwärmen eines festen Krystalles kann (p-Azoxyphenetol) unter Umständen ein flüssiger mit gleich gerichteten optischen Elasticitätsaxen entstehen. Es wären also flüssige Krystalle mit einheitlicher Auslöschung möglich, wenn auch gewöhnlich das Aggregat Tropfenform annimmt und die Structur keine sehr haltbare ist. Die Einreihung müßte in die bekannten Systeme geschehen können.

Die Erscheinung der »Krystalltropfen« wird eingehend beschrieben. Bei der »ersten Hauptstellung« erscheint ein dunkler Punkt (Symmetriepunkt, Kernpunkt) in der Mitte, umgeben von einem grauen Hofe. Die Moleküle sind concentrisch angeordnet. Im polarisierten Lichte (ein Nicol) erscheinen vier abwechselnde Sektoren bei den farbigen Präparaten (Dichroismus). Bei gekreuzten Nicols und sehr dünnen Präparaten erscheint ein schwarzes Kreuz, bei dickeren Schichten ein grünes oder rotes; die Erscheinungen müssen durch Circular-

1) Auf S. 53 handelt es sich jedenfalls um einen Druckfehler, wenn Lehmann sagt: »Untersuchungen von . . . Schenck und Eichwald hatten das Ergebnis, daß reines . . . Azoxyanisol nicht in flüssigen Krystallen auftritt.« Es soll jedenfalls Azobenzol heißen.  
D. Ref.

polarisation, bewirkt durch verschiedene über einander liegende Schichten erklärt werden. Die »zweite Hauptlage« der Krystalltropfen erhält man aus der ersten durch Drehung um  $90^\circ$  um eine horizontale Axe. Die Mitte des Tropfens löscht ziemlich einheitlich aus. Am Rande ist die Lage der Auslöschungsrichtungen eine andere. Die optischen Erscheinungen in beiden Hauptlagen, zwischen denen übrigens alle möglichen Übergänge vorkommen, werden durch zahlreiche Abbildungen veranschaulicht, ebenso die Vorgänge bei der Copulation von Tropfen in verschiedenen Lagen und bei der Zerteilung von Krystalltropfen. Bei der Rotation und Drillung von Tropfen zeigt sich eine Änderung in der Verteilung der weißen und gelben Felder und zwischen gekreuzten Nicols eine Änderung der dunkeln Streifen, wobei eigentümliche Spiralen entstehen. Im Magnetfelde entsteht ebenfalls eine regelmäßige Verteilung der dunklen Partien. Es wird geschlossen, daß die Moleküle das Bestreben haben, sich den magnetischen Kraftlinien parallel zu stellen. Die optischen Erscheinungen hängen also stark von der Einwirkung äußerer Kräfte ab. Sehr gering scheint die Möglichkeit einer künstlichen Färbung bei den flüssigen Krystallen zu sein.

Ähnlich wie bei den fließenden findet auch bei den flüssigen Krystallen eine Verschmelzung zu Zwillingen, Drillingen usw. und regelmäßigen teppichartig gemusterten Aggregaten statt. Bei gekreuzten Nicols ist die zusammengesetzte Natur sehr gut zu erkennen.

Zum Teil in mehr physikalisch-chemischer Richtung liegen die Mitteilungen über Unterkühlung und Mischbarkeit der flüssigen Krystalle und einige daraus gezogene Schlüsse. Krystalltröpfchen von Äthylmethylazoxyanisol lassen sich bis zu gewöhnlicher Temperatur abkühlen, ohne zu erstarren, allerdings umgeben von Colophonium.

Krystalle von Azoxyphenetol lösen sich unter Diffusionserscheinungen in dem flüssig-krystallinischen Azoxyanisol auf. Lehmann weist, allerdings mit Vorbehalt, darauf hin, daß das Vermögen fester Körper, Mischkrystalle zu bilden, vielleicht dem Vorgange der Diffusion bei flüssigen Körpern entspricht. Bei begrenzter Mischbarkeit entstehen »geschichtete Krystalltropfen«; ein Tropfen der einen Mischung ist überzogen mit einer regelmäßig orientiert aufgelagerten Haut der zweiten Mischung. Ferner werden die Dimensionen der Individuen in manchen Fällen um so kleiner, je mehr von der fremden Substanz beigemischt ist, ähnlich wie man dies auch bei festen isomorphen Mischkrystallen beobachtet hat. Bei Mischung mit fließenden Krystallen (Cholesterylbenzoat) erscheinen alle möglichen Übergänge der Erscheinungen von fließenden zu flüssigen Krystallen. Der ringförmige scheinbare Wulst in erster Hauptlage wird allmählich polygonal oder die Form der Gebilde ist nicht mehr genau kugelförmig, sondern elliptisch; schließlich entstehen cylinderförmige Krystalle mit zugespitzten Enden, ähnlich denen von Cholesterylbenzoat.

Hinsichtlich des Aufbaues der fließenden und flüssigen Krystalle müssen wir als Auffassung des Verfs. entnehmen, daß die Structur eine homogene, ohne Discontinuitäten ist. Die Fähigkeit zu wachsen und die Tatsache, daß jede Störung durch mechanische oder magnetische Kräfte nach Beseitigung der Kraftwirkung wieder verschwindet, deuten auf die Fähigkeit der Moleküle, von selbst die gestörte Anordnung wieder anzunehmen unter Parallelrichtung der Moleküle (»spontane Homöotropie«). Bei den flüssigen Krystallen ist die Abweichung von dem normalen Raumgitter am größten. Die Anisotropie, insbesondere die Doppelbrechung, beruht auf der Anisotropie der Moleküle, nicht auf jener der Anordnung und der Art der Aggregation. Die Gestalt wird bestimmt



von der Oberflächenspannung. Die optischen Erscheinungen der Aggregate stehen unter äußeren Einflüssen, insbesondere solchen, welche auf die Anordnung der Moleküle wirken. Ursache der Doppelbrechung ist der eigentümliche Bau des physikalischen Moleküls.

### Die flüssigen Krystalle und ihre Bedeutung für die Theorie der Aggregatzustände.

Die Erscheinung der flüssigen Krystalle bringt ohne Zweifel neue wertvolle Gesichtspunkte für die Beurteilung der Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen eines Körpers bestehen, und besonders für die Kenntnis der beiden Aggregatzustände fest (krystallisiert) und flüssig. Der Erörterung dieser Fragen ist der weitaus größere Teil des Lehmannschen Buches gewidmet.

**Flüssigkeitsbegriff.** Verf. bespricht die verschiedenen Versuche, den flüssigen Aggregatzustand zu definieren. Cohäsion, innere Reibung, Sprödigkeit können nicht als Grundlage für ausreichende Unterscheidung gegenüber dem festen Zustande dienen. Ebenso versucht Verf. darzutun, daß Definitionen des Aggregatzustandes nicht auf die Molekularconstitution der Stoffe gegründet werden können. Sein Ergebnis ist:

»Flüssigkeiten unterscheiden sich von festen Körpern dadurch, daß für sie die Grenze der (Verschiebungs-)Elasticität  $= 0$  ist. Sie nehmen infolgedessen bei längerem Stehen in einem Gefaße vollkommen ebene Oberfläche an oder freischwebend vollkommene Kugelgestalt. Je nach dem Werte der inneren Reibung sind leichtflüssige und zähe Flüssigkeiten zu unterscheiden. Letztere können ein merkliches Maß von temporärer Verschiebungselasticität zeigen und sich unter Umständen als spröde Körper verhalten.

Ebenso wie feste Körper können Flüssigkeiten isotrop (amorph) oder anisotrop (krystallinisch) sein, und zwar gleichgültig, welches ihre Zähigkeit ist. Anisotrope Structur ist also weder durch Elasticität, noch durch innere Reibung bedingt und steht damit in keinem Zusammenhange.«

Fest werden alle jene Körper genannt, welche Verschiebungselasticität besitzen. Dazu gehören nach obigem auch amorphe Körper.

**Krystallbegriff.** Die Existenz fließender und flüssiger Krystalle steht im Widerspruche mit der üblichen Auffassung der Structur der Krystalle. Auch Unvollkommenheiten der Krystalle, die zahlreich beschriebenen Beobachtungen über Skelette, Sphärokrystalle, gekrümmte und schraubenförmige Krystalle, Aufblätterung und Zerkleinerung in Trichite sind nach den bisherigen Definitionen des Krystallbegriffes nur schwer unterzubringen. Solche Störungen der Structur hängen nur vom Krystallwachstume ab. Nicht die äußere Form macht das Wesen eines Krystalles aus, sondern die Anisotropie der Substanz. Auch Homogenität ist nicht wesentlich für die Krystallnatur; elastisch deformierte Krystalle wären nicht mehr als Krystalle zu bezeichnen, da die Homogenität gestört ist. Daß die Krystallnatur nicht verloren ging, ergibt sich daraus, daß bei nachlassender Kraft die ursprüngliche Form wieder erscheint. Als wesentliches Merkmal eines Krystalles bezeichnet Verf. die Fähigkeit, zu wachsen; ein amorpher Körper besitzt diese Fähigkeit nicht (reversible Löslichkeit). Die Definition von Lehmann, welche auch noch andere Ausdrucksweisen zuläßt, lautet: »Ein Krystall ist ein anisotroper Körper, welcher reversible Löslichkeit besitzt.« Als Ursache der Erscheinungen des Krystallzustandes gilt die »molekulare Richt-

kraft«. Daraus folgt auch die Definition: »Krystall ist ein anisotroper Körper, welcher molekulare Richtkraft auszuüben vermag.« Durch die Aufdeckung der flüssigen Krystalle wurde auch in Flüssigkeiten eine ganz neue Kraft, die bisher nicht vorauszusehen war, entdeckt, die molekulare Richtkraft.

Schmelzen und enantiotrope Umwandlung sind ihrem Wesen nach verwandt, d. h. der Schmelzfluß steht zum festen Stoffe im Verhältnisse der Enantiotropie. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden besteht nicht in der Art der Aggregation der Moleküle, sondern liegt in der Beschaffenheit der Moleküle selbst. Die letzte Ursache der verschiedenen Aggregatzustände oder Modificationen ist also stoffliche Verschiedenheit oder Verschiedenheit der Constitution (bei den polymorphen Körpern unter dem Namen physikalische Isomerie bekannt), so daß also kein Stoff mehrere Aggregatzustände besitzt. Continuirlicher Übergang oder kritische Temperatur ist darnach nicht zu erwarten.

Besonders erwähnt sei noch, daß bei den zahlreichen vom Verf. angeschnittenen Fragen immer in großem Umfange die einschlägige Literatur angegeben und verwertet ist.

2) Schenck schildert zunächst für eine größere Anzahl Substanzen, die sich zum Studium der Erscheinungen besonders eignen, die Darstellungsmethoden, die Kriterien der Reinheit und die gegenseitige Umwandlung der verschiedenen Phasen. Speziell das p-Azoxyanisol konnten Schenck und Eichwald vollkommen vom beigemengten p-Azoanisol reinigen und die Substanz behielt ihre Fähigkeit, eine anisotrope Schmelze zu bilden, wodurch der Einwand von Tammann beseitigt ist. Die Zähigkeit der krystallinischen Flüssigkeiten bewegt sich nach den Messungen von Schenck und Eichwald zwischen ziemlich weiten Grenzen, z. B. beim p-Azoxyphenetol geht die Beweglichkeit der krystallinischen Flüssigkeit über die des Wassers hinaus. Oft sind die krystallinischen Flüssigkeiten viel weniger zähe als die zugehörigen isotropflüssigen Phasen. Die Intensität der Trübung ist verschieden, z. B. sehr gering beim p-Azoxybenzoesäureäthylester; sie bleibt jedoch für dieselbe krystallinische Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen constant.

Eine eingehendere Behandlung erfährt die Frage nach der Homogenität der krystallinischen Flüssigkeiten, die verschiedentlich angezweifelt wurde. Nach der Hypothese von Quincke sind in den krystallinischen Flüssigkeiten feste Teilchen und eine Flüssigkeitsschicht vorhanden; letztere bedingt die Beweglichkeit, gewissermaßen als Schmiermittel wirkend. Diese Hypothese haben bereits Abegg und Seitz geprüft am p-Azoxyanisol durch Vergleich der Dielektricitätsconstanten, nachdem Drude und Abegg gefunden hatten, daß beim Übergange aus dem flüssigen in den festen Zustand eine sehr beträchtliche Abnahme der Dielektricitätsconstanten stattfindet. Eichwald und Bühner haben nun weiter am p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol, p-Azoxyanisolphenetol, p-Azoxybenzoesäureester und der p-Methoxyzimmtsäure gefunden, daß die Differenz zwischen den Dielektricitätsconstanten der beiden flüssigen Phasen nur sehr gering ist gegenüber der Differenz flüssig-fest. In den flüssigen Phasen ist die elektrische Absorption recht erheblich, im festen Zustande fehlt sie vollständig.

Gegenüber der Tammannschen Emulsionshypothese wird zunächst eingewandt, daß das angewandte p-Azoxyanisol nach den Versuchen von Schenck und Eichwald (Nachweis von p-Azoanisol) und De Kock (Nachweis eines Umwandlungsintervalles) verunreinigt war. Bei anderen reinen Substanzen war eine Zerlegung weder durch Centrifugieren noch durch elektrische Kataphorese möglich. Die Trübung erweist sich während der Abkühlung als constant. Sprung-

weise Änderungen, wie sie für zahlreiche physikalische Eigenschaften beim Übergange aus dem trübflüssigen in den durchsichtigen Schmelzfluß nachgewiesen sind, sind beim Klarwerden einer Emulsion ausgeschlossen. Die Zähigkeit wirklicher Emulsionen von Schwefelkohlenstoff und Alkohol ließ nach den Versuchen von Eichwald am Trübungspunkte keinerlei Discontinuität erkennen. Ferner spricht gegen die Tammannsche Auffassung, daß nach zahlreichen neueren Beobachtungen von Eichwald die Zähigkeit der isotropen Flüssigkeit meist bedeutend größer ist wie die der krystallinischflüssigen Phase. Spaltungsvorgänge, wie sie etwa  $PCl_3Br_2$  beim Schmelzen unter Bildung einer trüben Flüssigkeit zeigt, oder andere chemische Vorgänge, sind nach den Formeln der fraglichen Stoffe nicht denkbar. Solche Umwandlungen müßten sich auch noch in der isotropflüssigen Phase nachweisen lassen und sich in der Beziehung zwischen der molekularen Oberflächenenergie und der Temperatur äußern. In der Formel:

$$\gamma \left( \frac{M}{s} \right)^{\frac{2}{3}} = k(T - t + d)$$

ist  $k$  ohne chemische Änderungen für normale Flüssigkeiten constant 2,12; die Schmelzen von p-Azoxyanisol, p-Azoxypenetol ergaben einen ziemlich normalen Coëfficienten.

Als einziges Beispiel für Monotropie bei flüssigen Krystallen hat Schönbeck (Dissertation Marburg, 1900) das Cholesterylacetat gefunden; die flüssigkrystallinische Form befindet sich gegenüber der festen immer im labilen Zustande.

Die Discontinuität bei den Übergängen fest-anisotropflüssig und anisotropflüssig-isotropflüssig wird dann noch für verschiedene Eigenschaften an neuen Beispielen dargetan. Eichwald (Dissertation Marburg, 1904) beobachtete die sprungweise Volumenänderung beim Übergange trübflüssig-isotropflüssig für p-Azoxyanisolenphenetol, p-Methoxyzimmtsäure, p-Diacetostilbenchlorid, p-Azoxylbenzoesäureäthylester.

Die Klärungswärmen sind, wie verschiedene Autoren übereinstimmend fanden, sehr klein. Neue Beobachtungen Bühners mit dem Eiscalorimeter ergaben: p-Azoxyanisol Verflüssigungswärme 29,30 cal., Klärungswärme 0,68 cal.; p-Azoxyanisolenphenetol Verflüssigungswärme 16,91 cal., Klärungswärme 1,07 cal. Ostwald hat die Ansicht geäußert, daß das Stabilitätsintervall der krystallinischen Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes liegt, bei dem der feste krystallinische und der flüssige Zustand identisch werden. Diese Ansicht haben bekanntlich Druckmessungen von Hulett nicht bestätigt. Aus den spezifischen Wärmen und der Umwandlungswärme könnte diese kritische Temperatur berechnet werden. Daraus ergeben sich aber sehr hohe positive oder negative Drucke, so daß auch hieraus die Ostwaldsche Anschauung eine geringe Stütze erhält.

Zu erwähnen sind Versuche, Anhaltspunkte über die Molekülgröße der krystallinisch-flüssigen Phase zu gewinnen. Verf. betont zwar ausdrücklich, daß die Eötvös-Ramsaysche Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes flüssiger Stoffe in enger Beziehung zur van der Waalschen Theorie der übereinstimmenden Zustände stehe und deswegen nicht direct auf den anisotropen Zustand zu übertragen sei. Er glaubt sich aber zu dem Schlusse berechtigt, es könnten die Molekulargewichte in beiden flüssigen Phasen nicht sehr verschieden sein, wenn der Temperaturcoëfficient der molekularen Oberflächenenergie nicht stark verschieden sei. Dies ist tatsächlich der Fall bei p-Azoxyanisol und p-Azoxypenetol, wo  $k$  sehr ähnlich dem Coëfficienten für nicht assoziierte Flüssig-

keiten ist. Die Verschiedenheit der anisotropen und isotropen Flüssigkeiten hätte also ihren Grund nicht in einer verschiedenen Molekulargröße. Bei Cholesterylbenzoat dagegen bestände bedeutende Verschiedenheit im Molekulargewichte der beiden Phasen.

In Beziehung zu diesen allgemeinen Fragen steht das Verhalten der Klärungs- und Verflüssigungspunkte gegenüber fremden Zusätzen. Der Klärungspunkt wird durch fremde Zusätze erniedrigt und zwar ist die Depressionsconstante in Abhängigkeit von der geringen Klärungswärme sehr groß. Zugleich wurden aber große Schwankungen beobachtet, was davon herrührt, daß die flüssigkrystallinische Phase sich nicht rein ausscheidet; ein Teil des gelösten Stoffes geht in die krystallinen Flüssigkeiten über, die ein großes Lösungsvermögen für fremde Substanzen besitzen. Die wahre Depression läßt sich jedoch unter gewissen Voraussetzungen berechnen. In Anbetracht dieses Lösungsvermögens wird auch der Verflüssigungspunkt erniedrigt.

Auffallend ist die weitgehende homogene Mischbarkeit krystallinischer Flüssigkeiten; die trüben Schmelzen sind ganz ähnlich den gewöhnlichen isomorphen Mischungen. p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol zeigen eine kontinuierliche Reihe von Klärungspunkten. Der Verlauf der Erstarrung hängt davon ab, ob auch im festen Zustande Mischbarkeit besteht oder nicht.

Verf. zieht gerade aus dem Verhalten von p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol wichtige Schlüsse hinsichtlich der Theorie der festen Lösungen. Die beiden krystallinen Flüssigkeiten mischen sich unbegrenzt, gar nicht dagegen die beiden festen Phasen. Auf die Gemische der beiden krystallinen Flüssigkeiten lassen sich nun die Gesetze der verdünnten Lösungen anwenden; beim Erstarren scheidet sich reines Lösungsmittel aus. Die Depression des Erstarrungspunktes ist nun ganz analog dem Verhalten von gewöhnlichen Lösungen. Unter der Annahme der einfachen Molekülgröße von p-Azoxyphenetol in der trüben Schmelze berechnet sich ein Wert für die Erstarrungswärme, der recht ähnlich dem von Schenck direct ermittelten und von Hulett auf einem anderen Wege gefundenen Werte ist. Demnach wäre die Gültigkeit der Lösungsgesetze auch bei festen isomorphen Mischungen zu folgern.

Bezüglich der mikroskopischen Untersuchungen von Lehmann beschränkt sich Verf. auf die Mitteilung von besonders charakteristischen Erscheinungen.

Ref.: B. Goßner.

**82. F. W. Küster** (in Clausthal): **Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“.** Dritte und vierte Mitteilung (Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, **50**, 65—80; **51**, 222—242).

Die isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol und von s-Trichlorphenol und s-Tribromphenol. Nach Versuchen von W. Würfel.

Es wurden die Schmelzpunkte von Gemengen der jeweiligen beiden isomorphen Körper bestimmt und nach der vom Verf. vertretenen Auffassung mit den berechneten Werten verglichen. Die Erstarrungscurve beim ersten Körperpaare ist kontinuierlich. Ebenso wurde das Gleichgewicht in methylalkoholischer Lösung bestimmt durch Analyse von Lösung und Mischkrystallen. s-Tribromphenol erwies sich als dimorph; aus dem Schmelzflusse entsteht zunächst eine labile Modification. Demgemäß findet beim Erstarren aus gemischten Schmelzflüssen nur beschränkte Mischbarkeit statt. Auch bei der Bestimmung der Löslichkeit

von Gemischen wurden zwei Krystallarten mit sprungweiser Änderung in der Zusammensetzung beobachtet. Die Löslichkeit ergab für beide Stoffe zwei sich nicht zu einem Curvenstücke schließende, fast geradlinige Curvenstücke, entsprechend den verschiedenen Modificationen. Nach Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Alkohol neigt Trichlorphenol nur wenig, Tribromphenol sehr stark zur Complexbildung.

Das Verdampfen der isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol. Nach Versuchen von G. Dahmer.

Gemessen wurden die Dampfdrucke von Substanzen mit messbarem Drucke der Dampfphase in Berührung mit Krystallen, nämlich von krystallisiertem p-Dichlorbenzol (bei  $49,4^{\circ}$ ), p-Dibrombenzol (bei verschiedenen Temperaturen) und von isomorphen Gemischen (bei  $49,4^{\circ}$ ), die durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen beider gewonnen wurden. Ein mit Wasser abgesperrter Raum, in einem Thermostaten befindlich, wurde mit dem Dampfe der fraglichen Stoffe gefüllt. Eine Analyse der dampferfüllten Luft ergab den Gesamtdruck und die Partialdrucke der Componenten. Die Chlorverbindung hat einen bedeutend größeren Druck bei derselben Temperatur als die Bromverbindung. Die Dampfdruckcurven der Mischkrystalle und der Partialdrucke der einzelnen Bestandteile sind graphisch dargestellt. Bei Gemischen mit 57—100 Mol.-% Bromid hat die Bromverbindung einen größeren Dampfdruck als im reinen Zustande; man hat eine Art übersättigter fester Lösung. Der Gesamtdruck ist für Mischungen mit 0—60 Mol.-% Chlorverbindung größer als sich nach der Mischungsregel berechnet, für die chloridreicheren Mischkrystalle aber kleiner. Ein mechanisches Gemenge der beiden Componenten ergab bei der Analyse des Dampfes schwankende Werte, je nach der Zeit, die sie in Berührung waren; es findet also sehr langsame Umwandlung des Gemenges in Mischkrystalle statt.

Ref.: B. Goßner.

**88. F. A. H. Schreinemakers** (in Leiden): **Mischkrystalle in Systemen dreier Stoffe.** I, II und III (Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, 50, 169—199; 51, 547—576; 52, 513—550).

Die Abhandlung bringt eine allgemeine Ableitung der Gleichgewichte binärer und ternärer Mischkrystalle mit ternären Schmelzen. Sie schließt sich in den Prinzipien an die Untersuchung von H. W. Bakhuis-Roozeboom über die Gleichgewichte zwischen Mischkrystallen und Schmelzen zweier Stoffe an. Die Complexe aus den drei Stoffen *A*, *B*, *C* sind in einem Dreiecksdiagramme *ABC* dargestellt, oberhalb dieses Dreieckes sind die Flächen gedacht, welche der  $\zeta$ -Function der Flüssigkeiten, bez. Mischkrystalle entsprechen. Ihre gegenseitige Lage für verschiedene Temperaturen gestattet unter Zuhilfenahme der Projection auf die Dreiecksebene die möglichen Gleichgewichte zu bestimmen.

Als Einteilung kann man jene nehmen, welche auf die binären Systeme der drei Componenten *A*, *B*, *C* gegründet ist. Man kann vier Haupttypen unterscheiden: Mischbarkeit der beiden Componenten *A* und *B*, nicht von *A* mit *C* oder *B* mit *C*; Mischbarkeit von *A* mit *B* und *A* mit *C*, nicht von *B* mit *C*; Mischbarkeit in jedem der drei binären Systeme; keine Mischkrystalle in den drei binären Systemen.

Zunächst erfolgt Ableitung für den ersten Haupttypus und zwar für den Fall, daß die beiden Componenten *A* und *B* eine continuierliche Mischungsreihe bilden. In diesem Falle reducirt sich die  $\zeta$ -Fläche für die Mischkrystalle auf eine  $\zeta$ -Curve in der Grenzebene *AB*. Die Isothermen und die möglichen Gleich-

gewichte, wie sie in den Dreiecksdiagrammen durch Felderteilung zum Ausdruck kommen, werden abgeleitet. Bei der Erstarrung der Schmelze kann Abscheidung einer der Componenten (Erstarrungsweg eine Gerade) aus der Schmelze oder Abscheidung von Mischkrystallen (Erstarrungsweg eine Curve) oder Abscheidung von Mischkrystallen neben einer der Componenten auftreten. Jene Curve, welche die Schmelzpunkte der beiden eutektischen Gemische verbindet, wird als ternäre Erstarrungscurve bezeichnet. Im vorliegenden Falle existiert eine solche Curve; man kann verschiedene Fälle unterscheiden, z. B. es zeigt die Curve eine Maximum- oder Minimumtemperatur oder keines von beiden. Fremdkörper können die eutektische Erstarrungstemperatur zweier Körper, je nach dem Gehalte der Schmelze, erhöhen oder erniedrigen.

Die zweite Abhandlung behandelt fortsetzend den ersten Haupttypus und zwar die Gleichgewichte für jene Fälle von isomorphen Substanzen, bei denen die Schmelze zu einer Reihe von Mischkrystallen derselben Art mit einer Lücke erstarrt, und für die isomorphen Substanzen, bei denen die Schmelze zu zweierlei Krystallarten erstarrt. Für diese Fälle gibt es drei ternäre Erstarrungscurven, welche in einem Punkte zusammentreffen. Der Schnittpunkt kann ein eutektischer oder ein Umwandlungspunkt sein. Die verschiedenen Typen der ternären Erstarrungscurven werden im Anschlusse hieran abgeleitet. Für binäre Mischkrystalle ergibt sich, daß sowohl die eutektische, wie die Umwandlungstemperatur durch Zusatz eines dritten Stoffes erniedrigt wird. Auch kann durch Zusatz eines dritten Stoffes ein binärer eutektischer Punkt in einen ternären Umwandlungspunkt und ein binärer Umwandlungspunkt in einen eutektischen Punkt umgewandelt werden. Complicationen können noch eintreten, wenn in Analogie mit Flüssigkeiten bei einer bestimmten Temperatur die Mischkrystalle eine ununterbrochene Reihe bilden und unterhalb dieser Temperatur die Reihe der Mischkrystalle eine Lücke aufweist.

Die dritte Abhandlung beginnt die Behandlung der Gleichgewichte im allgemeinsten Falle, beim Auftreten von ternären Mischkrystallen. Für die Ableitung kommen zwei  $\zeta$ -Flächen in Betracht, die  $\zeta$ -Fläche der Flüssigkeiten und die  $\zeta$ -Fläche der Mischkrystalle. Bei den ternären Mischkrystallen werden drei Fälle unterschieden: Mischbarkeit in allen Verhältnissen, Mischbarkeit nicht in allen Verhältnissen mit einer Lücke, Auftreten von zweierlei Mischkrystallen. Aus der Combination der drei Typen der Erstarrungscurven der drei binären Systeme, welche zu einer kontinuierlichen Reihe von Mischkrystallen derselben Art erstarren, ergeben sich zehn Typen für den Fall, daß die Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind. Diese Typen werden zunächst behandelt.

Ref.: B. Goßner.

**84. R. Hollmann (in Dorpat): Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle. II (Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, 50, 594).**

Es werden auf Grund der Phasenlehre Gleichungen abgeleitet, die gestatten, den Vorgang bei der Spaltung eines wasserhaltigen Mischkrystalles zu verfolgen und die Massen der Phasen nach Bestimmung einiger Concentrationen zu ermitteln. Es lassen sich verschiedene Gruppen unterscheiden: Beide Componenten bilden die nämlichen Hydrate; es können also lückenlose Mischungsreihen entstehen. Die Spaltungscurve kann ein Maximum oder ein Minimum oder keines von beiden besitzen. Es genügt die Salz- und Wasserconcentration der coëxistierenden Phasen, um die Masse der Phasen zu berechnen oder zu entscheiden, welches Salz hinzugefügt werden muß, damit die Spaltungstemperatur steigt oder

nicht. Weitere Gruppen entstehen, wenn eine der Componenten noch ein intermediäres Hydrat aufweist oder wenn die beiden Componenten nur ein gemeinschaftliches Hydrat mit vollkommener Mischbarkeit besitzen, oder endlich, wenn die sämtlichen Hydrate ungleichwertig sind. Für diese Gruppen erfolgt die Ableitung der Gleichgewichte unter Zuhilfenahme der  $\zeta$ -Function durch Anwendung eines räumlichen Diagramms.

Ref.: B. Goßner.

**35. A. Speranski (in Moskau): Über den Dampfdruck der festen Lösungen.** Zweite Abhandlung (Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, 51, 45—59).

$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  und  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$  sind Substanzen mit großem Dampfdrucke im festen Zustande, wie für zahlreiche Temperaturen ermittelt wurde. Ebenso wurde die Dampfspannung für isomorphe Mischungen von  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  mit  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$  und  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  mit  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  bestimmt. Die Mischungen waren durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen erhalten. Verf. glaubt schließen zu müssen, daß für die isomorphen Mischungen dieselben Gesetze gelten, wie für die flüssigen Lösungen. Bei  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr} + p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  findet gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach den für flüssige Lösungen geltenden Mischungsregeln berechneten Werten statt, woraus gefolgert wird, daß die Moleküle von  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  in der festen Lösung in  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$  dasselbe Molekulargewicht haben wie die Gasmoleküle. Für die Mischung  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  mit  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$  wird angesichts der weniger guten Übereinstimmung in den Mischkrystallen das Auftreten von doppelten Molekeln angenommen.

Ref.: B. Goßner.

**36. C. van Eyk (in Breda): Über Gleichgewichte in den Systemen  $\text{TiNO}_3\text{-KNO}_3$ ,  $\text{TiNO}_3\text{-AgNO}_3$  und  $\text{TiNO}_3\text{-NaNO}_3$**  (Ebenda 721—731).

$\text{TiNO}_3$  besitzt, entgegen einer früheren Angabe (Ref. diese Zeitschr. 35, 379), drei Modificationen: kubisch, rhomboëdrisch, rhombisch. Die zweite Umwandlungspunkt wurde nach der optischen Methode zu  $79^\circ\text{—}80^\circ$ , dilatometrisch zu  $72,8^\circ$  bestimmt. Die Verzögerung der Umwandlung rhombisch-rhomboëdrisch ist sehr groß; die Umwandlung ist mit einer kleinen Volumenvergrößerung verbunden. Im Anschlusse hieran werden die früheren Versuche über die Umwandlung von Mischkrystallen von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{TiNO}_3$  ergänzt und berichtet.

Kubische Mischkrystalle von  $\text{NO}_3\text{Ti}$  mit 0—20 Mol.-%  $\text{KNO}_3$  entstehen aus einer Schmelze mit 0—33 Mol.-%  $\text{KNO}_3$ , rhomboëdrische Mischkrystalle von  $\text{NO}_3\text{K}$  mit 0—50 Mol.-%  $\text{TiNO}_3$  aus einer Schmelze mit 0—67 Mol.-%  $\text{TiNO}_3$ . Die festen Gemische mit 20—50 Mol.-%  $\text{NO}_3\text{K}$  zerfallen bei  $182^\circ$  in ein Conglomerat von kubischen Mischkrystallen mit 20 Mol.-%  $\text{KNO}_3$  und rhomboëdrischen Mischkrystallen mit 50 Mol.-%  $\text{KNO}_3$ . Mit sinkender Temperatur werden die Grenzen der Entmischung größer; bei  $133^\circ$  sind die entsprechenden Zahlen 30 und 69 Mol.-%  $\text{KNO}_3$ . Die kubischen Mischkrystalle von 0—20 Mol.-%  $\text{KNO}_3$  gehen bei  $144,5^\circ\text{—}133^\circ$  in rhomboëdrische Mischkrystalle über. Die Umwandlung der rhomboëdrischen Mischkrystalle mit 0—16 Mol.-%  $\text{TiNO}_3$  erfolgt bei  $129,5^\circ\text{—}108,5^\circ$ . Unterhalb  $133^\circ\text{—}108,5^\circ$  werden zwei Arten von rhomboëdrischen Mischkrystallen gebildet. Die Umwandlung der rhomboëdrischen Mischkrystalle mit 100—81 Mol.-%  $\text{TiNO}_3$  liegt nach der optischen Methode bei  $79^\circ\text{—}86^\circ$ , nach der dilatometrischen Methode bei  $72,8^\circ\text{—}78^\circ$ . Von  $108,5^\circ\text{—}78^\circ$  hat man ein Conglomerat von rhomboëdrischen und rhombischen Mischkrystallen, unterhalb  $78^\circ$  zwei Arten von rhombischen Krystallen.

$TlNO_3$ - $AgNO_3$ . Aus der Erstarrungscurve und insbesondere aus dem Umstande, daß die Umwandlungspunkte identisch mit denen der reinen Salze sind, ist zu schließen, daß Mischkrystalle nicht auftreten. Dagegen ergibt sich aus der Erstarrungscurve das Auftreten eines Doppelsalzes  $TlNO_3.KNO_3$ , dem nur ein ganz kurzes Stück in dieser Curve entspricht. Der Erstarrungspunkt der Mischung mit 50 Mol.-%  $AgNO_3$  liegt bei  $82,8^\circ$ . Dabei tritt oft Überkaltung ein. Die Bildung des Doppelsalzes kann gänzlich ausbleiben; dann wird der eutektische Punkt  $AgNO_3 + TlNO_3$  bei  $75^\circ$  erreicht. Die beiden eutektischen Punkte Doppelsalz +  $AgNO_3$  und Doppelsalz +  $TlNO_3$  liegen beide nahe bei  $84^\circ$ . Das Doppelsalz erleidet bei  $26^\circ$  nach dilatometrischen Versuchen eine Umwandlung, deren Art nicht näher ermittelt wurde; es tritt entweder Zerfall in die beiden Componenten oder Umwandlung in eine zweite Modification ein.

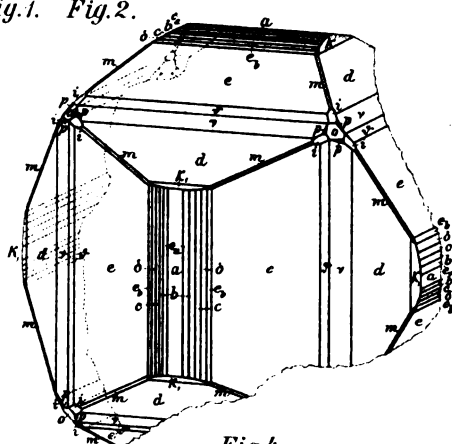
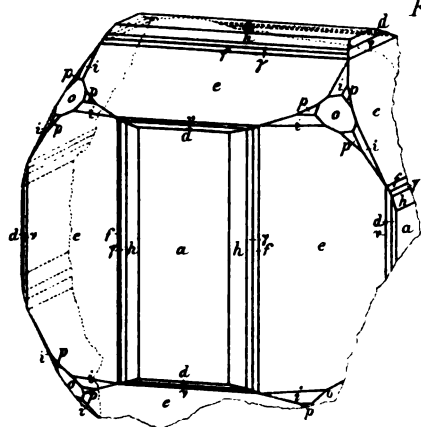
$NaNO_3$ - $TlNO_3$ . Bei diesem Salzpaare ergibt sich aus der Erstarrungs- und Abkühlungscurve weder Mischbarkeit noch Doppelsalzbildung.

Die Gebiete der verschiedenen Phasen bei den untersuchten Salzpaaren sind in Diagrammen dargestellt.

Ref.: B. Goßner.

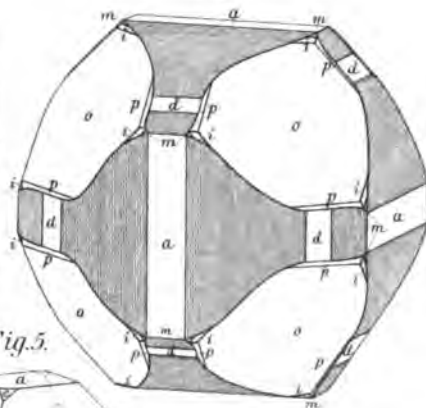
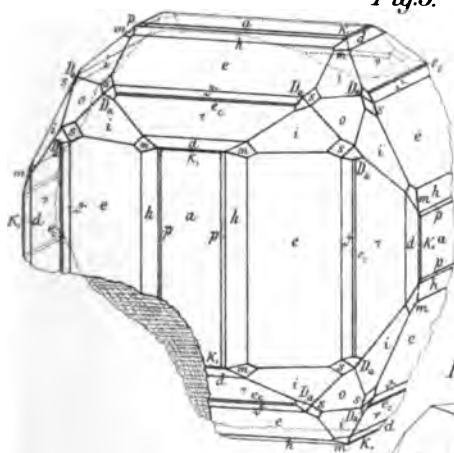


*Fig.1. Fig.2.*



*Fig.3.*

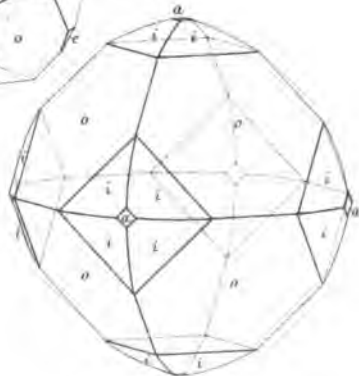
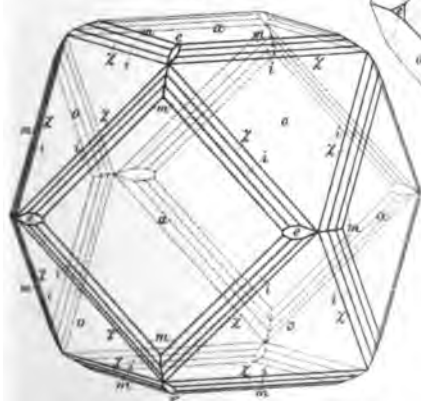
*Fig.4.*



*Fig.5.*

*Fig.6.*

Fig. 7





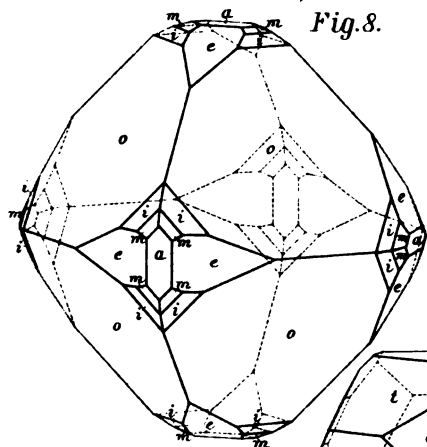


Fig. 8.

Fig. 9.

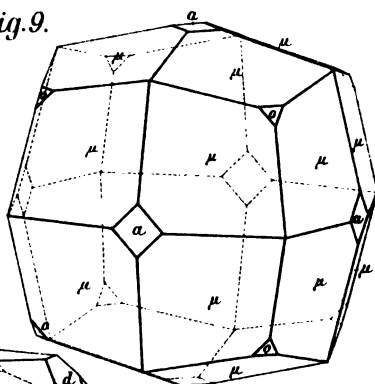


Fig. 11.

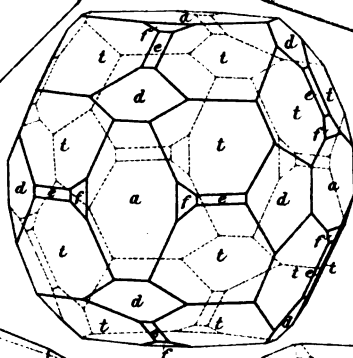


Fig. 10.

Fig. 12.

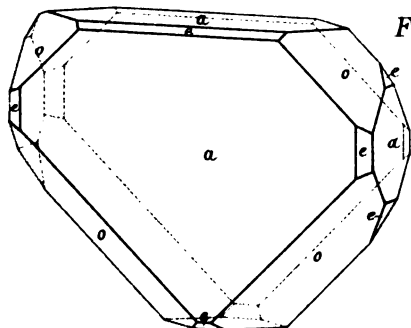
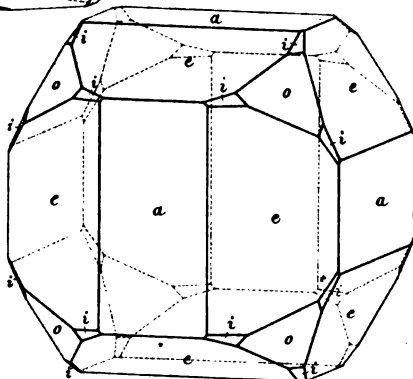
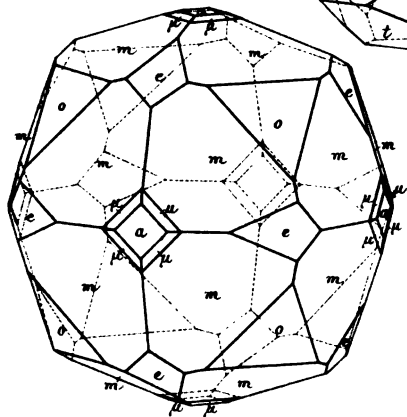
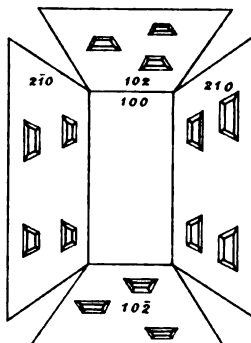


Fig. 13.

Fig. 14.





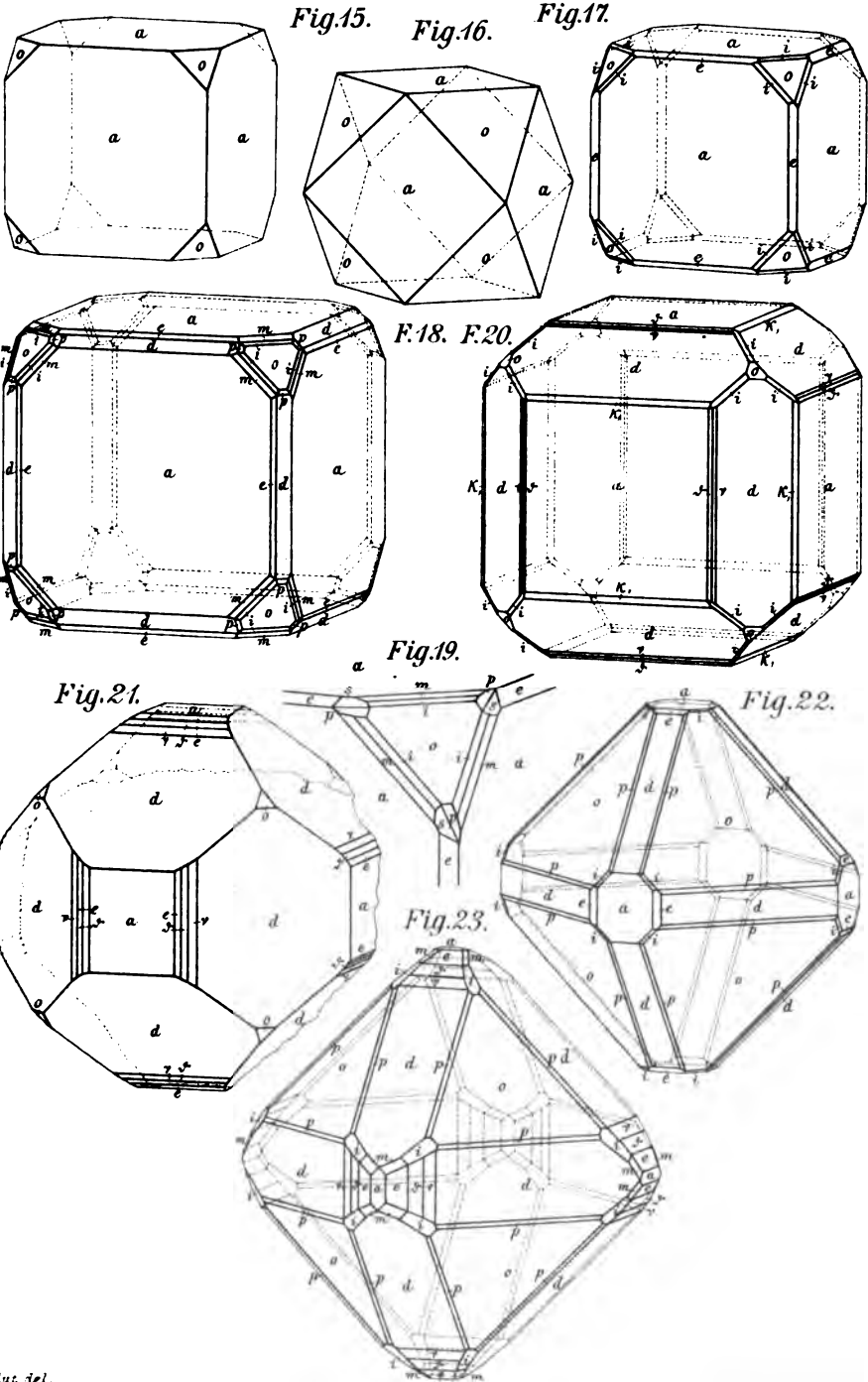




Fig. 1.  
Dernö.

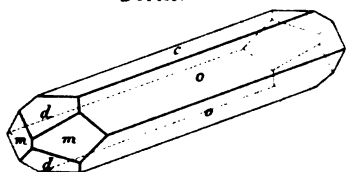


Fig. 2.  
Dernö.

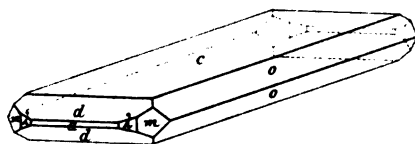


Fig. 3.  
Dernö.

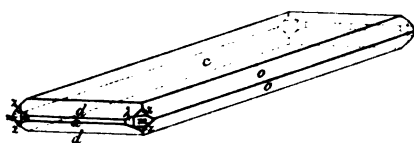


Fig. 4.  
Dernö.

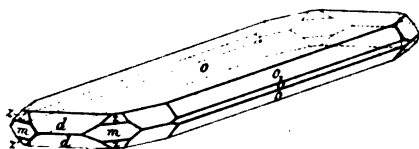


Fig. 5.  
Alsósajó.

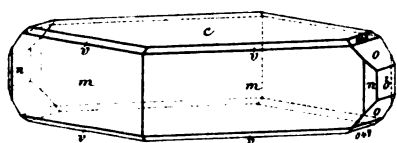


Fig. 6.  
Alsósajó.

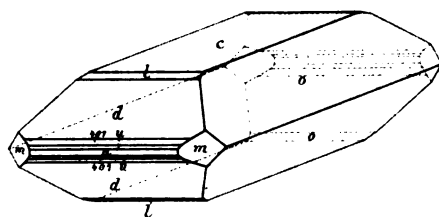


Fig. 7.  
Alsósajó.

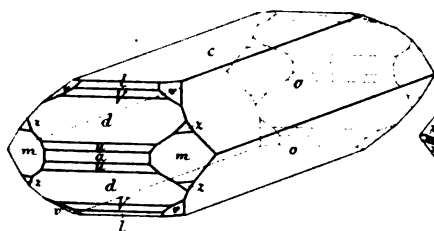
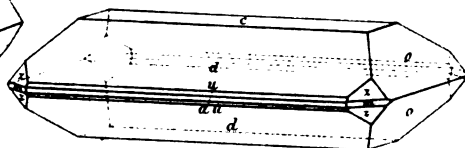


Fig. 8.  
Alsósajó.







## XVI. Über das Vorkommen von Hortonolith bei Cumberland, Rhode Island, U.S.A.

Von

C. H. Warren in Boston, Mass.

Übersetzt von B. Goßner.

Im nordöstlichen Eck von Rhode Island, in der Stadt Cumberland, kommt ein ultrabasisches, titanhaltiges Gestein vor; die Petrographen kennen es unter dem Namen Cumberlandit aus den Publicationen von Prof. M. E. Wadsworth<sup>1)</sup>. In seinem unveränderten Zustande besteht dieses Gestein aus zahlreichen Plagioklaskrystallen, welche porphyrartig in eine dichte körnige Grundmasse, aus Halosiderit, Ilmenit, Magnetit und accessorischem Spinell bestehend, eingebettet sind. Die mineralische Zusammensetzung ergab mir bei der chemischen Analyse

0,56 %	Orthoklas,
9,23 %	Labradorit $Ab_3An_4$ ,
46,08 %	Hyalosiderit,
20,65 %	Magnetit,
18,63 %	Ilmenit,
3,55 %	Spinell,
1,45 %	Sulfide
<hr/>	
99,85 %	

Eine erschöpfende Beschreibung dieses merkwürdigen Gesteines wird bald an anderer Stelle erscheinen.

Das Gestein bildet einen niedrigen Hügel von elliptischem Durchschnitte; die kleinste und größte Axe ist 375 bzw. 750 km. Es findet sich in enger Gesellschaft mit grobkörnigem Gabbro und bildet damit ein nahezu kreisförmiges Gebiet von basischem Gestein, das ganz von alten Sedimenten und Granitintrusivmassen umgeben ist.

1) Lithological Studies. Harv. Coll., Mem. Mus. Comp. Zool. 1884, II; ferner ebenda 1884, 7.

Abgesehen von einem verhältnismäßig kleinen, central gelegenen Teile hat die ganze Gesteinsmasse, soweit sie zutage tritt, eine tiefgehende Umwandlung erfahren. Das Resultat dieser Umwandlung besteht darin, daß der Feldspat durch ein feines compactes Aggregat von Chloritkrystallen, vermischt mit mehr oder weniger Aktinolith, ersetzt ist, während zugleich der Olivin und das Erz in wechselndem Maße durch die gleichen Mineralien vertreten sind. Eine weitere Stufe in der Umwandlung ist dadurch charakterisiert, daß der Rest des Olivins, ebenso wie der secundäre Aktinolith, mehr oder weniger in Serpentin umgewandelt ist.

Die teilweise umgewandelten Partien des Gesteines sind durchsetzt von zahlreichen kleinen Gängen, mit 2 oder 3 mm bis zu 2 oder 3 cm im Durchmesser; diese bestehen vorwiegend aus Aktinolith und Klinochlor. Der Aktinolith ist eine blaßgrüne Varietät und bildet charakteristische prismatische Krystalle, die oft eine Länge von 1—2 cm erreichen. Der Klinochlor besitzt matten Glanz, eine dunkelgrüne, fast schwarze Farbe und findet sich in der Form pseudohexagonaler oder pseudorhombischer Tafeln, welche gewöhnlich die für die Chloritgruppe charakteristische Zwillingbildung zeigen. Die Mineralien in den Gängen sind ganz unregelmäßig angeordnet und sitzen unmittelbar auf den Olivin- und Erzkörnern an den Wänden. Die Gänge selbst folgen der Richtung der Absonderungsflächen und setzen unregelmäßig durch das Gestein. Sie scheinen entlang weniger widerstandsfähiger Linien sich gebildet zu haben, wo Lösungen mit mineralischem Material einen bequemen Circulationskanal fanden.

Auf einer Sammlungsreise fand Prof. Ch. Palache aus Cambridge, Mass., in einem der größeren Gänge einige Körner eines dunkeln, harzartig aussehenden Minerals in Gesellschaft mit Aktinolith und Klinochlor. Nach vorläufigen Versuchen schien es Olivin zu sein. Nach der Analyse jedoch ist es die seltene Species Hortonolith. Der Gang, in welchem das Mineral zuerst gefunden wurde, enthielt nur eine verhältnismäßig kleine Menge in der Form unregelmäßiger Körner und ohne krystallographische Umgrenzung, soweit angegeben werden konnte. Die größten Körner hatten nahezu 1 cm im Durchmesser; die durchschnittliche Größe war jedoch bedeutend geringer. Eine sorgfältige Untersuchung ergab, daß das Mineral in größerer oder geringerer Menge in vielen, wenn nicht in den meisten Gängen sich findet; seine starke Tendenz, in einen rötlichen oder bräunlichen, eisenschüssigen Thon sich umzuwandeln, war jedoch die Ursache, daß es in den Gängen, welche einige Zeit bloß gelegen sind, zum größeren Teil verschwunden ist. Die Art des Vorkommens ist überall dieselbe.

Das Mineral zeigt zwar in den Gängen einen dunkeln Harzglanz, unter dem Mikroskop jedoch erscheinen Bruchstücke bernsteingelb und ganz durchsichtig, abgesehen von den Stellen, wo Umwandlung in das eisenschüssige Material eingetreten ist. Neben einem muscheligen Bruche

besitzen die Körner eine ausgezeichnete basale und brachypinakoidale Spaltbarkeit.

Mit einem beträchtlichen Aufwand von Mühe konnte eine hinreichende Menge sehr reinen Materials gewonnen werden; die verwendeten Stücke überließ mir gütigst Herr Prof. Palache. Die chemische Analyse ergab:

#### Analyse von Hortonolith

von Cumberland, Rhode Island, von Munroe, Orange Co., N. J.,  
Warren. Penfield und Forbes.

Spec. Gew. 4,054 bei 20° C.

		Verhältnis:		
<i>SiO<sub>2</sub></i>	33,37	0,554	0,554	33,94
<i>TiO<sub>2</sub></i>	Spur	—	—	—
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,37	—	—	—
<i>FeO</i>	49,32	1,685	} 4,105	37,32
<i>MnO</i>	1,50	0,018		4,32
<i>MgO</i>	16,08	0,402		13,74
<i>H<sub>2</sub>O</i>	nicht best.	—	—	0,48
<hr/>		<hr/>		<hr/>
100,54				99,80

Das Verhältnis  $SiO_2 : RO$  ist sehr nahe 4 : 2, das Olivinverhältnis. Die Zusammensetzung ist sehr ähnlich der des Hortonolith von Munroe, Orange Co., N. J., den Penfield und Forbes<sup>1)</sup> analysiert haben.

Das Vorkommen eines Gliedes der Olivingruppe als Gangmineral hat E. Weinschenk<sup>2)</sup> beobachtet; die Gänge führten noch Antigorit, Diopsid, Calcit, Amianth und Magnetit und durchsetzten sowohl die umgewandelten wie die unveränderten Teile eines Peridotit (Stubachit), der ursprünglich im wesentlichen aus Olivin mit etwas Antigorit bestand. Weinschenk schreibt die Bildung dieses Olivins pneumato-hydro-metamorphischen Prozessen aus der Tiefe zu, welche der vulkanischen Periode folgten, innerhalb der die Intrusion des Peridotits stattfand.

Im vorliegenden Falle scheint der Hortonolith ohne Zweifel sekundärer Entstehung zu sein; er hat sich aus Lösungen abgesetzt, welche über den größeren Teil der Gesteinsmasse hin wirksam waren und Umwandlung hervorriefen. Das Vorkommen dieses seltenen Minerals, wie es hier beschrieben wurde, läßt seine Entdeckung am neuen Fundorte noch interessanter erscheinen.

1) Am. Journ. Sci. 1896, Nr. 454, S. 432; diese Zeitschr. 26, 145.

2) Beiträge zur Petrographie der östlichen Centralalpen usw., Abh. k. bayer. Akad. d. Wiss. 1894, II. Kl., 18, 634.

## XVII. Beiträge zur Kenntniss einiger polymorpher Körper.

Von

J. Weber in Würzburg.

(Mit 6 Textfiguren.)

---

Die Eigenschaft der Körper, unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Krystallstructur und somit auch verschiedene Krystallformen anzunehmen, nennt man Polymorphismus (Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie).

Seitdem Mitscherlich eine derartige Fähigkeit mit aller Sicherheit beim Schwefel<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, sind eine große Anzahl von Arbeiten entstanden, die teils die Zahl der bekannten polymorphen Körper zu vermehren, teils das Wesen des Polymorphismus zu erklären suchten.

Im Mittelpunkte der letzteren steht gegenwärtig die Auffassung Mallards<sup>2)</sup>. Die anscheinend höher symmetrische Form des polymorphen Körpers kommt nach Mallard dadurch zustande, daß Flächen, welche nur annähernd Spiegelebenen oder Geraden, welche nur annähernd Deckaxen der niedriger symmetrischen Form entsprechen, als Zwillings Ebenen bzw. Zwillingssachsen auftreten. Während aber bei den gewöhnlichen Zwillingen die beiden Individuen um 180° gegen einander gedreht erscheinen, setzt Mallard zur Erklärung der Polymorphie auch Drehungen um 90° und andere einfache Teile von 360° voraus. Die Spiegelung soll nicht genau nach einer krystallographischen Fläche der niedriger symmetrischen Form erfolgen, sondern nach einer Fläche, die dieser nahe liegt. Die beiden in dieser Art in Zwillingstellung befindlichen Individuen, oder wie Mallard auch sagt, deren »Raumgitter verschiedener Orientierung«, sollen sich wie isomorphe Körper in jedem Verhältnisse mit einander zu durchdringen imstande sein. Herrscht an einer Stelle die eine Mischungscomponente vor,

---

1) Abhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1822.

2) Ann. des mines 1876.

so entspricht das physikalische (namentlich optische) Verhalten nicht genau der höheren Symmetrie, sondern es überwiegt dann an der betreffenden Stelle der Einfluß der Orientierung der in überwiegender Menge beige-mischten Componente. Nur da, wo beide in gleicher Menge gemischt sind, entspricht das physikalische Verhalten genau der höheren Symmetrie.

Gegen die Mallardsche »isomorphe Mischung der Raumgitter« wurden von verschiedenen Seiten Bedenken ausgesprochen.

Von F. Becke<sup>1)</sup> wurde hervorgehoben, daß, wenn zwei gleichwertige Ebenen an einem Minerale (z. B. Chabasit) vorhanden seien, welche nur annähernd einen Winkel von  $\frac{360^\circ}{n}$  mit einander bilden, dann nicht nur Individuen in  $n$  verschiedenen Stellungen mit einander verwachsen, sondern in beliebig vielen.

C. Klein u. a. versuchten nachzuweisen, daß die optische Anomalie, welche die Körper mit höherer Symmetrie vielfach zeigen, in vielen Fällen durch die Annahme von Spannungen zu erklären sei.

A. Karnojitzky<sup>2)</sup> geht von der Voraussetzung aus, daß, je complicierter die Moleküle des Stoffes, desto weniger gleichwertige Richtungen, desto weniger Symmetrie biete seine krystallinische Structur dar. Durch Polymerisation des physikalischen Moleküls, welche einige Zeit nach der Entstehung des Krystalles eintrete, werde die Symmetrie des Krystalles im allgemeinen eine geringere. Er setzt sich also durch seine Annahme der geringeren Symmetrie mit erhöhter Complication in geraden Gegensatz zu Mallard.

Die von Mallard hervorgehobene Tatsache, daß durch Zwillingsbildung von Krystallmassen, z. B. beim Aragonit, unstreitig äußerlich eine höhere Symmetrie, wenn auch nicht vollständig, so doch annähernd erreicht wird, und daß die Umwandlung in eine höhere symmetrische Form mit steigender Temperatur häufig durch vermehrte Zwillingsbildung eingeleitet wird, hat auch Beckenkamp zum Ausgangspunkte seiner Theorie gemacht.

Die Grundzüge der letzteren sind folgende:

Dann, und auch nur dann, wenn die Individuen eines Zwillings bzw. Viellings von genau gleicher Größe und genügend klein sind, so daß an der Zwillingsgrenze auch noch die von der benachbarten Zwillingsgrenze ausgehenden Kräfte zur Wirkung gelangen, daß also die Individuen Moleküle der betreffenden chemischen Körper darstellen, kann infolge der Zwillingsbildung ein tatsächlich höher symmetrischer, homogener Körper entstehen. In diesem Falle erfährt infolge derselben Kräfte, welche bei der gewöhnlichen

<sup>1)</sup> Tschermaks min.-petr. Mitt. 1880, 2, 445. Ausz. diese Zeitschr. 5, 377.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 19, 594.

Zwillingsbildung von Krystallmassen eine annähernd höhere äußere Symmetrie des Zwillingsstockes zur Folge haben, jedes Molekül von seinen beiden Nachbarn die gleiche Einwirkung. Dann, aber auch nur dann, müssen sich die benachbarten Individuen, d. h. die einfachen Moleküle, zu einer Gruppe ordnen, welche aus leicht zu übersehenden mechanischen Gründen vollkommen die höhere Symmetrie besitzt<sup>1)</sup>.

Sobald sämtliche einfache Moleküle an einer solchen Gruppe teilnehmen und sämtliche Gruppen aus der gleichen (beschränkten) Anzahl und Anordnung von einfachen Molekülen bestehen, ist die Masse homogen und sie besitzt ebenso wie die Molekülgruppe — das compliciertere physikalische Molekül — vollständig die höhere Symmetrie.

Als notwendige Folge dieser Grundvorstellung ergibt sich, daß alle parallel orientierten Moleküle innerhalb der Krystallmasse für sich ein elementares Raumgitter bilden, das zwar für sich betrachtet von niedrigerer Symmetrie ist, dessen Winkel aber infolge der gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen sich gegenseitig durchdringenden elementaren Raumgitter oder, was dasselbe bedeutet, der zur Gruppe gehörenden einfachen Moleküle genau der höheren Symmetrie entsprechen.

Die Zwillingsbildung kann aber in gewissen Fällen auch eine niedrigere Symmetrie des Zwillingsstockes, bezüglich der Molekülgruppe, zur Folge haben, als sie dem einfachen Individuum zukommt, sobald von mehreren gleichwertigen Geraden oder gleichwertigen Ebenen nur eine als Zwillingsaxe oder als Zwillingsebene auftritt. Als sehr auffallendes Beispiel dieser Art der Verwachsung von Krystallmassen erwähnt Beckenkamp den Calcit von N.-Rabenstein (diese Zeitschr. 20, 164).

Die regelmäßige Gruppierung der Moleküle kann nach Beckenkamp durch verschiedene Ursachen eine Störung erleiden, welche auf die an den Grenzen bestehende Unterbrechung der Homogenität zurückzuführen ist.

1) Bei der Anlagerung der Moleküle besteht ein Gegensatz zwischen zwei an und für sich gleichwertigen Richtungen, von welchen die eine parallel, die andere geneigt oder senkrecht zu einer Umgrenzungsfläche liegt; ferner besteht bei einer Geraden, welche senkrecht zu einer Umgrenzungsfläche liegt, ein Gegensatz zwischen der nach den äußeren Medien und der nach dem Krystallinneren zeigenden Richtung. Diese Gegensätze können unter Umständen dauernde Wirkung auf den wachsenden Krystall ausüben<sup>2)</sup>.

2) Besitzt die höher symmetrische Masse infolge einer Zwillingsbildung eine Homogenitätsgrenze, so hört auch längs dieser Grenze die der Gruppensymmetrie entsprechende, gegenseitige Einwirkung der einfachen Moleküle

1) Diese Zeitschr. 36, 480.

2) Vergl. diese Zeitschr. 1900, 82, 32 f.

auf einander auf und von der Grenze aus können ebenfalls Störungen ausgehen, welche mehr oder weniger weit in die beiderseitige Masse eindringen<sup>1)</sup>).

Als Ursache der Zwillingsbildung der Moleküle und der Krystallmassen betrachtet Beckenkamp die »gegenseitige Attraction der Knotenpunkte« von stehenden Wellen, welche von den Massenpunkten durch die Moleküle bezüglich Atome der sich durchdringenden bzw. berührenden Raumgitter erregt werden. Die Stärke dieser Attraction, mithin die Wahrscheinlichkeit der Zwillingsbildung, hängt von der Entfernung der betreffenden Knotenpunkte und der Intensität der Wellenbewegung ab, wie Beckenkamp in seiner Arbeit über die Dioxyde der Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems<sup>2)</sup> des Näheren dartut.

Aus gewissen Beobachtungen beim Quarz schloß Beckenkamp, daß außer der Attraction der Knotenpunkte auch elektrische Ladungen der Moleküle von Einfluß seien<sup>3)</sup>, welche der Zwillingsbildung entgegenwirken können.

Infolge der größeren Intensität der Wellenbewegung und vielleicht auch infolge eintretender Leitung zwischen den elektrischen Polen der Moleküle muß im allgemeinen die Zwillingsbildung bei höherer Temperatur mehr begünstigt werden. Beckenkamp weist darauf hin, daß durch die gleiche Ursache wohl auch die bei höherer Temperatur eintretende Entstehung racemischer Verbindungen zu erklären sei<sup>4)</sup>.

Der Forderung, daß Zwillingsbildung und entsprechende Umwandlung in ein anderes System bei höherer Temperatur im allgemeinen mehr begünstigt sein muß als bei niederer, entspricht auch die Erfahrung<sup>5)</sup>.

Zu denjenigen Körpern, bei welchen durch steigende Temperatur Umwandlung in eine Form mit niederer Symmetrie angegeben wird, gehören u. a.  $ZnS$ ,  $HgS$  und  $Sb_2O_3$ .

#### A.

### Zinkblende.

#### Künstliche Darstellung.

Versuche, Blende künstlich zu gewinnen, wurden von mehreren Seiten mit mehr oder weniger Erfolg unternommen. St. Claire Deville<sup>6)</sup> erreichte Neubildungen von Blende durch einfaches Umkrystallisieren. Als

1) Diese Zeitschr. 1902, 86, 467 u. 458.

2) Ebenda 1906, 42, 448 f.

3) Ebenda 1902, 86, 515 und 42, 405.

4) und 5) Ebenda 86, 544.

6) Nach Dölter, s. N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1894, 2, 265—277. Ausz. diese Zeitschr. 26, 656.

Lösungsmittel gebrauchte er Wasser. Seine Versuche beschreibt er wie folgt: Die fein gepulverte Substanz wird mit wenig Wasser in ein Gefäß eingeschlossen und bis zu  $90^{\circ}$ — $95^{\circ}$  C. erhitzt. Durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen entstehen neue Krystalle. Baubigny<sup>1)</sup> erhielt Zinkblende aus einer Zinksulfatlösung, die zur Hälfte einen Glasballon füllte. Diese Zinksalzlösung wurde in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der luftdicht verschlossene Ballon mehrere Tage hindurch auf einer Temperatur von  $80^{\circ}$  C. erhalten. Auch durch Erhitzen von  $ZnO$  mit  $S$  gelangt man nach Angaben von Gmelin-Kraut<sup>2)</sup> zu einem Resultate. Fouqué und Lévy<sup>3)</sup> sind der Ansicht, daß letztere Methode zu Wurtzit führt. Denn  $ZnO$  und  $S$  nur geringer Temperaturerhöhung ausgesetzt liefert stets undurchsichtiges, amorphes Pulver, sehr hohe Temperatur aber optisch anisotrope Gebilde. Sidot<sup>4)</sup> gibt an, daß er durch Erhitzen von  $ZnO$  mit  $S$ -Dampf zuerst eine krystalline Masse und bei sehr hoher Temperatur hexagonale Gebilde erhielt.

E. Weinschenk<sup>5)</sup> stellte verschiedene Metallsulfide dar mit einer  $H_2S$ -Atmosphäre von hohem Drucke. Dieselbe erhielt er aus Rhodanammonium, welches sich bei  $480^{\circ}$  C. in Schwefelharnstoff umlagert. Bei noch höherer Temperatur wird derselbe unter  $H_2O$ -Aufnahme zu  $CO_2$ ,  $SH_2$  und  $NH_3$  zersetzt. Das Ammoniak wird durch Zusatz von Essigsäure gebunden. Zinkblende erhielt Weinschenk nach dieser Methode nicht, woraus er schloß, daß dieselbe eine Sonderstellung einnimmt.

Auf einem anderen Wege als dem eben angeführten versuchte ich Blende zu erhalten. Als Ausgangsmaterial benutzte ich Zinksulfat, welches ich chemisch rein von E. Merck in Darmstadt bezog. Das in Wasser gelöste Salz versetzte ich mit Ammoniak im Überschuße und gab zur kalten Lösung Schwefelammonium. Hierdurch entstand ein schleimiger Niederschlag, den ich auf ein Filter gebracht öfters mit destilliertem Wasser von  $45^{\circ}$ — $20^{\circ}$  C. nachwusch. Schließlich ließ ich denselben eintrocknen. Die Trocknungsgebilde weisen die ähnlichen Contractionsrisse auf, wie man sie erhält, wenn man Blende kurze Zeit sehr stark erhitzt und dann in Wasser wirft<sup>6)</sup>. Die Umgrenzungsflächen erscheinen uneben und entstehen sehr leicht beim Zerdrücken der künstlich dargestellten Masse. Nach J. Lehmann<sup>6)</sup> gehen derartige Spaltrisse — hervorgerufen an natürlicher Blende — den Flächen des Rhombendodekaëders parallel.

Einen zweiten Teil des schleimigen Niederschlages brachte ich auf ein

1) Synthese 1882, 298.

2) Anorganische Chemie 1875, 8, 17.

3) Synthese 1882, 298.

4) Compt. rend. 1866, 62, 999.

5) Diese Zeitschr. 1890, 17, 498.

6) Ebenda 1886, 11, 608.



Objectglas, schraubte darüber ein zweites und ließ bei einer Temperatur von ungefähr  $70^{\circ}$  C. eintrocknen. Anfangs bildeten sich dünne, glasdurchsichtige Blättchen mit unregelmäßigen Umrandungen. Auch kreisförmige Trocknungsstücke bildeten sich heraus. Zur getrockneten Masse gab ich wiederholt einige Tropfen Wasser und setzte sie der gleichen Temperatur aus. Hierdurch erzielte ich neben Gebilden mit unregelmäßigen Umrandungen auch scharf umschriebene Dreiecksformen. Gleichwohl sind diese als nicht identisch mit Zinkblende zu erklären; denn außer der chemischen Zusammensetzung  $ZnS$  und der optischen Isotropie haben beide nichts gemeinsam. Es fehlt den Kunstproducten vor allem die Spaltbarkeit der natürlichen Blende. Die Verschiedenheit tritt aber auch noch bei der Dichte hervor. Das spezifische Gewicht der natürlichen Blende beträgt 3,9 bis 4,4; hingegen das des künstlichen Productes, welches bei einer Temperatur von  $140^{\circ}$  getrocknet wurde, nur 2,25. Dieser Wert erhöht sich, wenn das Kunstproduct einige Zeit unter Luftabschluß bis gegen  $200^{\circ}$  erhitzt wird und wurde dann zu 2,9—3,4 bestimmt. Mit der geringeren Dichte hängt es offenbar zusammen, wenn diese künstliche — dem äußeren Ansehen nach der natürlichen Blende täuschend ähnliche — Masse einerseits von Säuren leichter angegriffen und andererseits durch Temperaturerhöhung leichter verändert wird.

### Verhalten

#### der natürlichen Zinkblende.

Die natürlich vorkommende Blende erfuhr eine vielseitige Untersuchung. Hirschwald<sup>1)</sup> beobachtete an einer Zinkblende von Bagnères in den Pyrenäen regelmäßige Streifensysteme und unregelmäßig verlaufende Adern. Die Lamellarstreifung ging der Dodekaëderfläche parallel.

P. Hautefeuille<sup>2)</sup> kennt zwei Arten von Zinkblende, eine kubische und eine zonierte mit rhomboëdrischer Symmetrie. Die Zonenstruktur ist hervorgerufen durch verschieden gefärbte Schichten. Senkrecht zu diesen Schichten befindet sich die optische Elasticitätsaxe. Die optische Untersuchung ergab nach Hautefeuille folgendes: Proben, welche sehr schief zu den Schichten hergestellt waren, hellten im Orthoskope fast gar nicht auf, senkrechte Schlitze aber lieferten das Grau I. Ordnung.

J. Brauns<sup>3)</sup> bestätigt Hautefeuilles Beobachtungen und fügt bei, daß bei rhomboëdrischer Auffassung das Prisma zweiter Stellung vorherrschte. Die Rhomboëderflächen aber wären nicht gleich, die unteren drei erscheinen in der Ebene senkrecht zu den Prismenkanten um  $45^{\circ}$  gedreht, sie treten an den beiden Enden der abwechselnden Prismenkanten

1) Tschermaks min.-petrogr. Mitt. 1875, 242.

2) Compt. rend. 1881, 98, 774—777. Ausz. diese Zeitschr. 8, 399.

3) Optische Anomalien, 1891. Ausz. diese Zeitschr. 22, 177.

auf. Zwillingssebene wäre hiernach die Basis, welche derjenigen Oktaëderfläche entspricht, die zu den zumeist vorkommenden Rhombendodekaëderflächen senkrecht gelagert ist.

Das von mir untersuchte Zinkblendematerial bestand aus zwei schönen Stücken von Picos de Europa. Das kleinere war 20 g schwer und durchweg von hellgelber Farbe, an dem größeren Exemplare, welches 30 g wog, konnte man zwei Partien unterscheiden. Der größte Teil hiervon wies einheitliche, hellgelbe Farbe auf, der kleinere ließ lamellare Zwillingsstreifung erkennen. Außerdem war er noch von roten Streifen durchsetzt. Einige derselben, von denen Rot in allen Nüancen vorhanden war, gingen einer Oktaëderfläche parallel, wieder andere waren ohne besondere Orientierung. Beim Zerkleinern eines größeren Stückes erhielt ich auch sehr dünne Blättchen und diese fanden Verwendung. Die optische Untersuchung einzelner Proben ergab folgendes:

Ich traf von den hellgelben Partien Blättchen, welche zwischen gekreuzten Nicols dunkel blieben, und solche, welche deutlich aufhellten. Alle rotgefärbten Objecte erwiesen sich als optisch isotrop. Außerdem beobachtete ich auch Spaltstücke, die einen roten Streifen zeigten. Derselbe ging der längeren Diagonale eines Rhombus parallel. Entlang dieser roten Linie erschien eine schmale, gelbe Partie zwischen gekreuzten Nicols im Hellgrau I. Ordnung<sup>1)</sup>. Die Auslöschungsrichtung war parallel und senkrecht zu dieser Grenzlinie. Der optische Charakter der Doppelbrechung wurde als positiv bestimmt.

### Verhalten

der Blende gegenüber Temperaturen bis zu 500° C.

Mallard<sup>2)</sup> denkt sich die Zinkblende zusammengesetzt aus submikroskopischen Zwillingsaggregaten von Wurtzit.

Durch Übereinanderlagerung dieser Zwillingsaggregate wird nach ihm die Doppelbrechung entweder ganz aufgehoben oder gemindert, je nachdem die Verzwillingung eine vollkommene oder nur partielle ist. Hohe Temperaturen bewirken eine Parallellagerung und im Zusammenhange damit das Auftreten der Doppelbrechung. Zur Begründung führte er Versuche von Bertrand an mit folgenden Worten: »M. Bertrand a constaté qu'une blende de clivage de Santander, partée pendant un temps très court à la très haute température du chalumeau à gaz, prend après refroidissement, les plus vives couleurs de polarisation.«

Gleiche Resultate erzielte P. Hautefeuille<sup>3)</sup>. Durch Erhitzen auf lebhaftes Rotglut (au rouge vif) wird nach ihm sowohl die zonierte als auch

1) In der Regel waren die Übergangsstellen von Hellgelb in Rot optisch anisotrop.

2) Bull. d. l. soc. min. de France 1882, 5, 235—237. Ausz. diese Zeitschr. 9, 398.

3) Compt. rend. 1884, 98, 824—827. Ausz. diese Zeitschr. 8, 399.

die kubische Blende doppeltbrechend und diese doppeltbrechende Blende nennt er Wurtzit.

J. Brauns<sup>1)</sup> stellt sich in der Deutung der Beobachtungen Haute-feuilles auf einen anderen Standpunkt. Nicht die Wärmezufuhr veranlaßt nach seiner Auffassung die optischen Erscheinungen an der Zinkblende, sondern rasche Kühlung ruft diese hervor. Die Doppelbrechung an der Zinkblende wäre somit eine Folge von Spannungen. Als Resultat seiner Untersuchungen über Blende stellt er den Satz auf: »Alle an der Zinkblende beobachteten Anomalien sind als Druckwirkung zu erklären.«

Bei den Erhitzungsversuchen gebrauchte ich zunächst möglichst dünne Spaltstücke, so dünn ich sie eben auf mechanischem Wege erhalten konnte. Anfangs arbeitete ich mit dem Kleinschen Erhitzungsapparate, womit Temperaturen bis zu 500° C. erzielt und gemessen werden können. Optisch isotrope Proben veränderten bei Temperaturzunahme in keiner Weise ihren optischen Charakter, sei es daß sie citronengelbe oder rote Färbung hatten. Auch Kühlung, weder rasche noch langsame, beeinflussten ihn in irgend einer Weise. Diejenigen Objecte, welche partienweise aufhellten, verloren dieselbe nicht. Die Aufhellung erfuhr auch keine Ausbreitung und keine merkliche Steigerung. Langsame und rasche Kühlung führten in diesem Falle keine Änderung des bestehenden Zustandes herbei, während die Objectgläser, die ich zum Vergleiche denselben Bedingungen unterwarf, bei Anwendung rascher Kühlung deutliche anisotrope optische Eigenschaften zeigten<sup>2)</sup>.

Mit Blättchen künstlichen Materials erreichte ich gleichfalls im Erhitzungsapparate keine Aufhellung, weder bei aufsteigender Temperatur noch nach langsamer oder rascher Abkühlung.

#### Anwendung höherer Temperaturen.

Die Erfahrung, welche ich bei den vorhergehenden Versuchen machte, veranlaßte mich, die Temperatur bei den Experimenten zu erhöhen. Dabei wird freilich die Möglichkeit, bei so hohen Temperaturen optische Untersuchungen auszuführen, erschwert. Zuerst erhitzte ich ein hellgelbes Spaltstück, welches vollständig optisch isotrop war. Ich hielt das Blättchen auf einer Messerspitze in die Bunsenflamme, bis es rotglühend wurde; sodann brachte ich es auf eine kalte Kupferplatte und ließ mittels eines kleinen Blasebalges kalte Luft darüberstreichen. Am Objecte konnte man im Orthoskope keine optische Veränderung wahrnehmen. Erst bei Wiederholung des Versuches waren optisch anisotrope Erscheinungen wahrzunehmen und zwar zuerst vereinzelt am Blättchen verteilt das Grau I. Ordnung. In Ver-

---

1) Optische Anomalien, 1894.

2) Die Gläser, welche ich zum Erhitzen des Objectes benutzte, fanden bei Untersuchungen im Orthoskope zur Vermeidung von Irrthümern keine Verwendung.

bindung damit traten auch Linienbildungen auf. Ich beobachtete zuerst ein System von parallelen Linien und solche, welche das Blättchen in viele kleine Rauten teilte<sup>1)</sup>. Rings um diese Linien hellte das Blättchen auf und zwar fand bald parallel zu diesen, bald parallel zu deren Diagonalen Auslöschung statt. Wird mit dem Erhitzen fortgefahren, so verschwinden auch diese Linienbildungen und an ihrer Stelle erscheint eine einheitliche und starke Doppelbrechung. Erhitzt man nun ein derartiges Blättchen nochmals zur Rotglut und läßt es zwischen einem stark erhitzten Object- und Deckglase in einem Trockenschranke langsam kühlen, so verliert es keineswegs die doppeltbrechenden Eigenschaften. Zum gleichen Resultate gelangt man schneller, wenn das Blättchen einige Zeit auf Rotglut gehalten und dann wie oben beschrieben entweder rasch oder langsam gekühlt wird. Das Blättchen verliert bei Einhaltung der Vorsichtsmaßregel — den Zutritt der Luft möglichst fern zu halten — seine anisotropen optischen Eigenschaften nicht.

Spaltstücke, die schon das Grau I. Ordnung aufweisen, erhöhen unter Verlust der Linien die Stärke der Doppelbrechung, ganz einerlei, ob rasche oder langsame Kühlung erfolgt ist.

Ein Versuch, bei welchem ich das Blättchen einige Zeit auf Rotglut erhitzte und dann rasch auf einem frischen Objectglase im Orthoskope untersuchte, wies — obschon nicht mehr rotglühend, so doch noch bei sehr hoher Temperatur — starke Doppelbrechung auf.

Blättchen von ganz roter Farbe brauchten die längste Erhitzungszeit, um einheitlich stark doppeltbrechend zu werden. Dabei verschwindet die rote Färbung vollständig<sup>2)</sup>; auch in diesem Falle erhält man schließlich starke Doppelbrechung, ganz einerlei, ob rasche oder langsame Kühlung in Anwendung gebracht wurde.

Bei gemischt farbigen Proben entstehen die starken Polarisationsfarben zuerst in den helleren Partien und viel später erst bei den rot gefärbten. Namentlich an einem Exemplare konnte ich sehr gut beobachten, wie die Entstehung der Doppelbrechung von der Dicke des Objectes abhängig ist. Dasselbe war am Rande ziemlich dünn und stieg dann treppenförmig an gegen die Mitte. Die randlichen Partien erreichten gegenüber den mittleren dicken schnell starke Doppelbrechung, und zwar bei gleicher Dicke die hellgelben vor den rotgefärbten.

Auch Proben künstlich dargestellten Materials unterwarf ich Temperaturen von über 500° C. und erzielte dabei die gleichen Resultate hinsichtlich des optischen Verhaltens. Ein Unterschied trat aber doch zu Tage.

1) Auch J. Brauns erwähnt das Auftreten derartiger Linienbildungen in seinen »Optische Anomalien«, 1891.

2) Eine ähnliche Beobachtung führt auch Ad. Schmidt in seiner Abb. »Die Zinkerzlagerstätten von Wiesloch« an, Heidelberger Verh., neue Folge II, 1880.

Die künstlich hergestellten Producte bedürfen keiner so intensiven Temperatureinwirkung; langanhaltende oder zu hohe Temperatur bewirkt die Bildung entweder undurchsichtiger oder schließlich pulveriger Masse<sup>1)</sup>.

Nicht nur an dünnen Spaltstücken studierte ich die Wirkung hoher Temperaturen, auch dicke Stücke zog ich in das Bereich meiner Untersuchungen.

In einen Porzellantiegel legte ich ein größeres Spaltstück von Blende, leitete zur Entfernung aller Luft Ammoniak hinein und schloß den Tiegel mit einer Porzellankugel hermetisch ab. Sodann erhitze ich mit einem Bunsenbrenner ungefähr zwei Stunden und ließ den heißen Tiegel im Trockenschranke allmählich erkalten. Es fanden sich nun mehrere Spaltstücke im Tiegel. Auch ganz kleine konnte ich beobachten, welche einheitlich und stark doppeltbrechend geworden sind. Von den größeren aber waren nur die äußeren Partien optisch anisotrop. Es fand sich noch ein isotroper Kern vor. Die pulverige Masse war nicht mehr weiß bis hellgelb, sondern zeigte braune Farbe, übereinstimmend mit Wurtzit von Pfibram. Eine weitere Probe, die ich auf dieselbe Weise gegen Luft abschloß, brachte ich in glühenden Koks. Die Hitze war dabei so stark, daß die Porzellankugel mit dem Tiegel zusammenschmolz. Ich nahm den Tiegel erst nach dem Erlöschen der Glut aus dem erkalteten Ofen. Die Kühlung war somit eine allmähliche. Auch in diesem Falle fand sich teilweise eine völlige Zertrümmerung des Objectes vor. Die auf dem Boden befindliche Masse hatte die schon verzeichnete Braunfärbung und wies durchwegs starke Polarisationsfarben auf.

Nach J. Brauns<sup>2)</sup> verliert ein stark doppeltbrechendes Blendebättchen die doppeltbrechenden Eigenschaften — oder dieselben werden geschwächt — wenn langsame Abkühlung stattfindet.

Läßt man  $ZnS$ , bei dem durch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen starke Polarisationsfarben wachgerufen worden sind, nach abermaliger Erhitzung bis zur Rotglut offen unter steter allmählicher Abnahme der Temperatur erkalten, so findet es sich häufig, daß die Doppelbrechung teilweise oder ganz verschwindet. Bringt man dann von neuem die Probe einige Zeit auf Rotglut, so entsteht wieder starke Doppelbrechung — sowohl durch rasche Kühlung als auch durch langsame — aber mit Sicherheit im letzteren Falle nur, wenn Luftzutritt möglichst beschränkt ist. Ich brachte Blendeproben von sehr geringer Dicke auf Rotglut und kühlte dann langsam, indem ich dieselben im Trockenschranke erkalten ließ und zwar bei freiem Luftzutritte. Die Bättchen zeigten nur mehr wenig oder gar keine anisotropen optischen Eigenschaften. Auch eine Wiederholung der

1) Siehe auch S. 216 und 217.

2) Optische Anomalien, 1894.

Rotglut rief dieselben nicht mehr hervor. Das gleiche Resultat erzielt man, wenn man öfters einige Zeit die Blättchen sehr stark erhitzt. Eine chemische Untersuchung ergab, daß die Blendebüttchen den Schwefel verloren haben. Ich schmolz die Proben mit Soda und Salpeter, laugte mit Wasser aus und versetzte mit  $HCl$ . Das Ganze erwärmte ich so lange, bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure keine  $CO_2$ -Entwicklung mehr vor sich ging. Zur klaren Lösung gab ich Chlorbaryum und erhielt hierbei keine Fällung. Auch die Prüfung auf trockenem Wege zeigte keinen S-Gehalt. Die Zinkblende hatte somit eine Umwandlung in  $ZnO$  erfahren und zwar infolge der Länge des Erhitzens. Namentlich dünnere Blendestückchen vertragen die Einwirkung lang andauernder Temperaturerhöhung nicht. Auch die Erscheinung, daß Proben bei Erneuerung der hohen Temperatur wieder doppelbrechend werden, findet eine einfache Erklärung. Ganz dünne Blendebüttchen weisen dieses Verhalten nicht auf. Erhitzt man ein dickeres Blättchen nach früher erwähnten Verfahren so lange bis starke Doppelbrechung eintritt, so kann man die optisch anisotropen Partien an der Probe abspalten. Die Doppelbrechungserscheinungen nehmen von der Oberfläche gegen den Kern hin ab. Diese Abnahme ist aber eine sehr schnelle. Bis die Umwandlung in tieferen Schichten vor sich geht, erfolgt bei Luftzutritt bereits an der Oberfläche Oxydation. Die in der Abnahme begriffene Temperatur vermag nun wohl den Schwefel weg zu oxydieren, aber sie ist nicht stark genug, um die gegen das Innere zu liegende Blende anisotrop zu machen.

Nölting<sup>1)</sup> und schon vor ihm E. Bertrand<sup>2)</sup> erblicken zwischen der Aufhellung der Zinkblende und der des Wurtzit den Unterschied, daß Zinkblende als Pulver die anisotropen optischen Erscheinungen nur mehr geschwächt zeigt oder ganz verliert, während Wurtzit auch als Pulver sie beibehält. Nölting deutet diese Erscheinung als sekundäre Eigenschaft der Blende.

Schon an früherer Stelle constatirte ich, daß die Doppelbrechung bei der Blende nur in dünnen Schichten vorhanden ist, die Hauptmasse aber noch reguläre Blende darstellt, wenn die Einwirkung der Rotglut nur kurze Zeit währt. Beim Pulverisieren verteilt sich die optisch anisotrope Masse so sehr, daß nur hier und da Aufhellung sich zeigt. Auch kann sehr wohl der Fall eintreten, daß die Stücke so dünn werden, daß nicht einmal mehr das Grau I. Ordnung entsteht. Eine Probe unter Luftabschluß längere Zeit sehr hohen Temperaturen ausgesetzt und dann gepulvert, gibt auch als Pulver noch Polarisationsfarben, wenn sie auch schwächer sind als die dickeren Proben.

1) Dissert. Universität Kiel 1887. Ausz. diese Zeitschr. 17, 220.

2) Über optische Anomalien und deren Unterschied von normaler Doppelbrechung, Bull. d. l. soc. min. de France 1882, 5, 3—7; diese Zeitschr. 1882, 9, 344.

An der natürlichen Blende gibt es zwei Aufhellungen im Grau I. Ordnung. Die eine Erscheinung ist stets mit dem Auftreten von Linienbildungen verbunden, die andere nicht. J. Brauns<sup>1)</sup> führt beide auf Spannungen zurück. Vorläufig möchte ich mich auf die Deutung der Aufhellung im Grau I. Ordnung, welche zugleich mit Linien auftritt, beschränken. Alle Zinkblendeblättchen, welche ich behandelt habe, verknistern, die einen stärker als andere beim Erhitzen. Bei Steinsalz zeigt sich die gleiche Erscheinung und die Ursache hiervon ist hier Einschlußwasser. Auch Blende enthält mechanische Einschlüsse. Die vollkommene Spaltbarkeit läßt eine innere Rißbildung leicht entstehen und derartige Spaltbildungen ermöglichen leicht beim schiefen Tiefengange derselben eine randliche Aufhellung um diese Risse, so wie die Ränder großer Stücke sie oft zeigen. Mit der Annahme dieser Erklärungsweise könnte auch die Beobachtung in Einklang gebracht werden, daß beim Auftreten starker Doppelbrechung diese Linien wieder verschwinden. Die starke, einheitliche Doppelbrechung verdeckt diese Spaltrisse, die nur durch die schwache Doppelbrechung rings um sie gesehen werden können.

#### Chemische Untersuchung der Zinkblende.

Beim Pulverisieren der natürlichen Blende von Santander machte sich stets ein Geruch bemerkbar, welcher dem von Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff ähnelte.

In noch stärkerem Maße war dies bei meinen Versuchen mit Zinkblende im Kleinschen Erhitzungsapparate der Fall. Dies veranlaßte mich zu einer chemischen Untersuchung der Blende. Beobachtungen über Einschlüsse in Blende finden sich mehrere in der Literatur verzeichnet. F. v. Sandberger<sup>2)</sup> fand in einer hyacinthroten Blende von Friedrichsseggen Flüssigkeitseinschlüsse, welche auf  $H_2SO_4$  und  $HCl$  reagierten. Am eingehendsten behandelt sie eine Arbeit von Ad. Schmidt<sup>3)</sup> in Heidelberg.

Der Verfasser nimmt verschiedene Arten von Einschlüssen an. Er unterscheidet einen »trocken aromatischen« und einen »fettigen oder öligen Geruch«. Da er beim Erhitzen teilweise Farbenveränderung beobachtete, schloß er, daß diese Gase die Farbe der Blende bedingen. Auch an Blenden von anderen Fundorten als Wiesloch constatierte Schmidt ähnliche Gaseinschlüsse. Blende von Santander untersuchte er nicht. Daß die Einschlüsse der Blende von Santander mit Schwefel und Schwefelverbindungen zusammenhängen, schloß ich aus der Geruchsentwicklung beim Pulverisieren der natürlichen Blende. Auch künstlich dargestelltes Material gleicht

1) Optische Anomalien, 1894.

2) Diese Zeitschr. 9, 386.

3) Heidelberger Verhandlungen, neue Folge II, 1880. Ausz. diese Zeitschr. 7, 407.

— wenn auch wiederholt gewaschen — in dieser Beziehung der natürlichen Blende.

Den Grund zur Verschiedenheit des Krystallsystems chemisch gleich zusammengesetzter Körper glaubt man vielfach in fremden Beimischungen suchen zu sollen. So stellte Stromeyer<sup>1)</sup> fest, daß Aragonit stets wechselnde Beimengungen von Strontiumcarbonat enthält. In ganz besonderem Maße suchen dies nachzuweisen Fuchs<sup>2)</sup> und Brooke<sup>3)</sup>. Auch bezüglich des Zinksulfides wurde der Reihe nach von vielen Forschern eine große Zahl von Elementen in beiden Varietäten nachgewiesen. Sandberger<sup>4)</sup> glaubte einen chemischen Unterschied zwischen Wurtzit und Blende gefunden zu haben in der Entdeckung, daß in Wurtzitschalenblende Lithium vorkommt, nicht aber in regulärer Blende. Diese Tatsache scheint mir nicht von großer Bedeutung, da es ja auch Wurtzite gibt, die nur aus Zink und Schwefel bestehen. Blendeanalysen finden sich eine Menge vor. Leider sind genaue Resultate sehr selten und es läßt sich aus vielen kein Bild gewinnen, ob ein berechneter Überschuß an Schwefel tatsächlich vorhanden ist oder nur deshalb, weil bei der Analyse Metallverlust eintrat. In gleicher Weise trifft dies zu, wenn in der Blende Metalle vorhanden sind, die in mehr als einem Gewichtsverhältnis sich mit Schwefel verbinden; z. B. ist es nicht festgestellt, ob anwesendes Kupfer als Covellin ( $CuS$ ) oder als Chalkosin ( $Cu_2S$ ) mit Schwefel verbunden ist.

In der Literatur (siehe Handbuch von Hintze 592—594) finden sich einerseits Blendeanalysen verzeichnet, die  $S$ -Überschuß aufweisen, andererseits kommen auch solche vor, welche entweder genau dem Verhältnisse  $Zn:S$  entsprechen oder bei denen ein Überschuß des Metalles zutage tritt. Die Beispiele ersterer Art überwiegen in großer Zahl — ein Umstand, auf den in der Literatur noch nicht hingewiesen worden ist.

Nachstehend mögen einige Platz finden.

Das »zu wenig« oder »zu viel« an  $S$  wurde in der Weise berechnet, daß gesucht wurde, wie viel Procent  $S$  auf die vorhandenen Gewichtsprocente des Metalles treffen. Ihre Summe mit der tatsächlich gefundenen Schwefelmenge verglichen ließ sodann erkennen, ob ein  $S$ -Überschuß vorhanden oder nicht.

Theoretisch ist das Verhältnis  $Zn:S$  in Gewichtsprocenten ausgedrückt: 67,06 : 32,94, das von  $FeS = 63,55 : 36,45$ ; das von  $CdS = 77,74 : 22,26$ ; das von  $MnS = 63,45 : 36,55$ .

1) Nach Diss. d. Univ. Jena 1905 von E. Taubert.

2) und 3) Pogg. Ann. 1852, 86, 159.

4) N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1887, 1, 95; 1889, 1, 255. Ausz. diese Zeitschr. 14, 495 und 19, 386.



Diese Werte zugrunde gelegt, erhält man folgendes:

Es entsprechen	66,59 % <i>Zn</i>	32,71 % <i>S</i>
und	0,16 % <i>Fe</i>	0,09 % <i>S</i>
Summe des berechneten <i>S</i>	32,80 % <i>S</i>	

Der durch die Analyse tatsächlich gefundene

Schwefel beträgt	33,60 %
Überschuß an <i>S</i>	0,80 % a)

	Summe:	Überschuß an <i>S</i> :
b) 33,90 <i>S</i> , 53,55 <i>Zn</i> , 12,46 <i>Fe</i> , 0,09 <i>Cd</i>	100,00	0,48
c) 33,38 <i>S</i> , 61,63 <i>Zn</i> , 3,78 <i>Fe</i> , 0,79 <i>Cd</i> , <i>Mn</i> Spur, 0,52 <i>Pb</i> , <i>Cu</i> Spur	100,10	0,70
		Mangel an <i>S</i> :
d) 33,25 <i>S</i> , 50,02 <i>Zn</i> , 15,44 <i>Fe</i> , 0,30 <i>Cd</i>	100,02	0,79
e) 33,11 <i>S</i> , 53,90 <i>Zn</i> , 11,19 <i>Fe</i> , 0,92 <i>Cd</i> , 0,88 <i>Mn</i>	100,00	0,26
f) 32,63 <i>S</i> , 55,86 <i>Zn</i> , 11,05 <i>Fe</i> , 0,30 <i>Cd</i>	99,87	1,69

In einem Falle gelang es mir, auch bei Zinkblende mechanisch beige-mischten Schwefel nachzuweisen. Ich ging dabei wie folgt zu Werke. Ungefähr 6—8 g Zinkblende von Mexico pulverisierte ich in absolutem Alkohol einige Zeit und filtrierte sodann durch ein dreifaches gehärtetes Filter. Das klare Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand ließ zwar keine Schwefelkrystalle erkennen, unterschied sich aber wesentlich von einem minimalen Rückstande, den der absolute Alkohol hinterließ. Durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure und Behandeln mit  $BaCl_2$  erhielt ich eine Trübung, die in Wasser und  $HCl$  sich nicht auflöste.

Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anzuwenden bei Zinkblende ist insofern mißlich, als man oft käuflichen erhält, der beim Verdampfen *S* zurückläßt, was zu einer Täuschung führen kann.

Die Tatsache, daß in manchen Blendesubstanzen vorhandener Schwefelüberschuß sich auch durch Auslaugen mit Lösungsmitteln nachweisen läßt, steht nicht vereinzelt da. Bodewig<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß im Magnetkies von Bodenmais Schwefel enthalten ist, der bei Anwendung größerer

- a) Nr. 47 bei Hintze. Blende aus Santander, analysiert 1892.  
 b) Blende aus Sardinien. Atti dei Lincei 1903. Diese Zeitschr.  
 c) C. Rimatori, *Sn* alc. blende di Sardegna, Atti dei Lincei 1904. Ausz. diese Zeitschr. 41, 234.  
 d) Nr. 37 nach Hintze. Cadwell bei Dana, Min. 1892, 61.  
 e) Nr. 57 nach Hintze.  
 f) Diese Zeitschr. 28, 295.  
 1) Diese Zeitschr. 1883, 7.

Mengen Substanz durch Ausziehen mit  $CS_2$  sich gewichtsanalytisch bestimmen läßt. Aber nicht alle Magnetkiese ausnahmslos zeigen diese Erscheinung. Diejenigen von Pallanza und Schreibershau gaben nach dieser Richtung hin untersucht ein negatives Resultat.

Einige Exemplare von Blende aus Santander analysierte ich und konnte dabei Schwefelüberschuß feststellen. Die Probe schmolz ich mit Soda und Salpeter. Den Schwefel bestimmte ich durch Fällern mit Baryumchlorid, das Zink wurde als basisch kohlensaures Zink gefällt und als  $ZnO$  gewogen.

**Analysen der hell gefärbten Blende:**

<i>S</i>	<i>Zn</i>	Summe:	Überschuß an <i>S</i> :
33,65	66,49	100,14	1,06
33,54	66,42	99,96	0,98
33,88	66,14	100,02	1,46

**Analysen der rot gefärbten Blende:**

<i>S</i>	<i>Zn</i>	Summe:	Überschuß an <i>S</i> :
34,19	65,84	100,03	2,01
33,91	65,91	99,82	1,60
34,20	65,74	99,94	1,97

Die Resultate vorstehender Untersuchungen bestätigen vollauf, daß in der untersuchten Blende ein Überschuß an *S* vorhanden ist.

Wird Blende erhitzt, so vermindert sich derselbe. Am leichtesten geschieht dies bei künstlicher Blende, in der Mitte steht die hell gefärbte, natürliche, und am schwierigsten vollzieht sich der *S*-Verlust bei der rot-farbigem. Also ganz in Übereinstimmung mit den Resultaten, die beim Studium der Eigenschaften der Blende durch Erhitzen gefunden wurden. Der Schwefelüberschuß ist aber ebenso wenig eine constante Zahl, wie das zu wenig an *S*, sondern variiert zwischen zum Teil beträchtlichen Werten.

**Verhalten der Blende gegen Lösungsmittel.**

Einschlägig ist hier eine sehr beachtenswerte Arbeit von Dölter »Über das chemische Verhalten einiger dimorpher Mineralien«<sup>1)</sup> und »Einige Versuche über die Löslichkeit der Mineralien«<sup>2)</sup>. Dölter behandelte unter anderen auch Zinkblende auf folgende Art: Geschlämmtes  $ZnS$  (Zinkblende) wird in ein Glasrohr mit Wasser eingeschlossen und dann längere Zeit auf einer Temperatur von  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}$  C. gehalten. Nachts über trat immer durch Auslöschen der Flamme Abkühlung ein. So erhielt Dölter Neubildungen von Blende. Dasselbe Resultat erzielte er auch, wenn er als Lösungsmittel

1) N. Jahrb. f. Min. usw. 1894, 2, 265—277. Ausz. diese Zeitschr. 26, 656.

2) Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1890, 11, 349—380. Aus Clausthal; Analyse des Bergreferendars Reinicke. Ausz. diese Zeitschr. 21, 184.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Schwefelnatrium anwandte. Da Dölter in geschlossenen Röhren seine Versuche ausführte, wo also gelöste Substanz mit ungelöster in Berührung war, so scheinen mir seine Beobachtungen zwar nicht beweisend für die Annahme, daß Wurtzit und Zinkblende etwa aus verschiedenen chemischen Molekülen beständen, wohl aber dafür, daß Wurtzit und Zinkblende nicht aus der gleichen Masse, die sich nur in verschiedener Weise mit einander mischen, bestehen können, wie es die Mallardsche Theorie des Polymorphismus voraussetzt, sondern beide Mineralien müssen sich schon durch die Anordnung der einzelnen Moleküle von einander unterscheiden, also verschiedenartige Massen besitzen. Denn die von ihm beobachteten Neubildungen können als Fortwachsung von Keimen aufgefaßt werden, die noch von dem ursprünglichen Material stammten. Als Lösungsmittel gebrauchte ich destilliertes Wasser. Bei Schwefelnatrium und Natriumcarbonat wäre eine andere Bildung als  $\text{ZnS}$  nicht ausgeschlossen und aus diesem Grunde halte ich Wasser für am vorteilhaftesten.

In der Öffnung eines starkwandigen Glasgefäßes saß wasser- und dampfdicht eine Porzellannutsche. Ein dicht anliegender Ring verhinderte, daß Zinkblendesubstanz in Form feiner Splitter, die als Keime wirken könnten, zwischen Porzellanwand und Filtrierpapier in das Glasgefäß gelangen konnte. So erhitze ich bei 4—5 Atmosphären die gepulverte Blende, welche auf dem Filtrierpapiere in der Nutsche im Autoclaven lag. Die im Glasgefäße angesammelte Lösung ließ ich teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils auf dem Wasserbade, aber stets langsam eindampfen. Die Hauptmasse der ausgeschiedenen Substanz fand ich als amorphes Pulver schwebend in der Flüssigkeit; außerdem fand ich noch scharf umrandete Gebilde mit starken Polarisationsfarben. Alle zeigten schiefe Auslöschungsrichtung an, konnten infolgedessen keine Zinkblende sein. Da ein Teil mit kaltem Wasser behandelt verschwand, der andere aber nicht, letzterer aber auch dann entstand, wenn nur das Glasgefäß in Verwendung war, so gehe ich wohl nicht fehl, wenn ich den letzteren Teil als gelöstes Glas anspreche. Die ersteren Gebilde entstehen auch dann, wenn Blendepulver bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser befeuchtet und die nasse Substanz eingetrocknet wird. Sie sind wohl nichts anderes als Zinksulfat.

### Wurtzit.

Die Literatur über natürlich vorkommenden Wurtzit ist eine spärliche. L. Laspeyres<sup>1)</sup> beschreibt ein natürliches Vorkommen des Wurtzits von Felsöbanya in Ungarn und zwar Pseudomorphosen nach  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Die Antimonitkrystalle sind mit einer dünnen Kruste überzogen. Dieselbe erscheint bei großer Dünne durchsichtig, in größerer Dicke aber von gelblicher Farbe.

1) Diese Zeitschr. 9, 186.

Mit Rücksicht auf das Ergebnis der optischen Untersuchung und weil die Substanz leicht in Salzsäure löslich ist, hält sie Laspeyres für Wurtzit. Eine dabei beobachtete Porenbildung erklärt er damit, daß bei der Umwandlung des  $Sb_2S_3$  Schwefel weggeschwemmt wurde.

Zahlreicher finden sich Angaben über künstlichen Wurtzit, namentlich über dessen Darstellung<sup>1)</sup>. H. Fürstner<sup>2)</sup> beobachtete an künstlichen Kry- stallen von unbekannter Herkunft hemimorphe Ausbildung derselben. Die pyramidale Gestaltung war die vorherrschende. H. Traube<sup>3)</sup> erhielt auf den Prismenflächen von künstlichem Wurtzit — gewonnen aus den Bleischlacken von Tarnowitz — durch Einwirkung von Salpetersäure gleichschenklige Dreiecke.

Bedingung für die Darstellung des künstlichen Wurtzites ist:

- 1) sehr hohe Temperatur,
- 2) Ausschluß von Luftzutritt.

Diesen genügte ich in einfacher Weise nach dem auf S. 224 ausführlich beschriebenen Verfahren. Nach dem Öffnen des angewandten Porzellantiegels konnte ich zweierlei beobachten<sup>4)</sup>. Am Boden befand sich braungelbes Pulver und an dem Deckel — in unserem Falle eine Kugel — hingen eine große Zahl von stark diamantglänzenden Krystallen. Es lag hier somit sublimierter Wurtzit und nichtsublimierter vor. R. Lorenz<sup>5)</sup> in Göttingen, welcher fand, daß  $ZnS$  und  $FeS$  mit Salmiakdämpfen sich verflüchtigen, will hier die Bezeichnung »Pseudosublimation« angewandt wissen.

Beide Gebilde sind stark doppelbrechend, doch ist bei den Exemplaren am Boden des Gefäßes eine Angabe der Auslöschungsrichtung unmöglich, da zumeist nur Splitter vorliegen. Die Sublimationsproducte hingegen stellen zum Teil wohlausgebildete Krystalle dar.

Fig. 1.



Die Einzelkrystalle wiesen zumeist parallel einer prismatisch ausgebildeten Fläche Auslöschung auf, doch kam auch hier und da schiefe Auslöschung vor. Auch Zwillinge, charakterisiert durch einen einspringenden Winkel, waren keine Seltenheit. Überraschend zeigte sich schiefe Auslöschung auf manchen glatten Flächen von Zwillingkrystallen. Bei einem Präparate sind die glatten Flächen parallel zu einer Auslöschungsrichtung gestreift (Fig. 1).

Genauere Analysen von Wurtzit finden sich nur sehr wenige in der

1) Siehe Handbuch von Hintze S. 598.

2) Diese Zeitschr. 5, 363.

3) Diese Zeitschr. 27, 526.

4) Es kamen sowohl Zinkblendepulver als auch größere Stücke zur Anwendung.

5) Minerals. Versuche, Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 24, 1501.

Literatur. Es mag dies auf den Umstand zurückzuführen sein, daß reiner Wurtzit in der Natur sehr selten ist.

Nachstehend folgen einige Wurtzitanalysen, entnommen dem Handbuche für Mineralogie von Hintze. Bei der theoretischen Wertbestimmung des Schwefels und der Vergleichung mit dem durch die Analyse gefundenen wurde in gleicher Weise verfahren wie bei Zinkblende.

	<i>S</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	Summe:	Mangel an <i>S</i> :
a)	34,53	65,42	4,62	4,73	100,00	4,84
b)	34,63	60,50	4,24	3,66	100,00	4,49

Auch bei Becke<sup>1)</sup> findet sich eine Analyse von Schalenblende von Mies in Böhmen. Dieselbe besitzt Glaskopftextur und besteht aus zahlreichen faserigen Aggregaten. Heinisch, der dieselbe untersuchte, fand einen Überschuß der Metalle im Verhältnisse zu Schwefel.

Es finden sich aber auch Analysen von Wurtzit — wenn auch in geringerer Menge —, die entweder dem theoretischen Werte *Zn* : *S* nahe kommen oder einen Überschuß an *S* aufweisen.

				Summe:	Überschuß an S:	
Z. B. c)	32,75 S,	62,62 Zn,	4,78 Cd,	2,20 Fe	99,35	0,47
d)	32,88 S,	66,08 Zn,	0,55 Cd,	0,34 Pb,		
	Spur Mn				99,82	0,05

Ich untersuchte mehrere Proben von Wurtzit von Příbram. Die Lösung wurde gerade so wie bei Blende ausgeführt. Das Eisen wurde als Hydroxyd mittels  $\text{CH}_3\text{COONa}$  gefällt, der Niederschlag nochmals mit  $\text{HCl}$  gelöst und mit  $\text{NH}_3$  abermals gefällt und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen.

*Zn* wurde als *ZnS* durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in das Filtrat von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gefällt und als *ZnS* auch gewogen. Der Schwefel wurde wie bei Blende bestimmt.

Die Resultate sind nun folgende:

#### Wurtzit von Příbram.

<i>S</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	Summe:	Mangel an <i>S</i> :
32,94	56,70	10,34	99,98	0,77
33,05	60,57	6,48	100,10	0,35
32,84	65,74	4,38	99,93	0,24

#### Künstlich dargestellter Wurtzit.

<i>S</i>	<i>Zn</i>	Summe:	Mangel an <i>S</i> :
32,09	67,93	100,02	4,24
32,24	67,72	99,96	0,96

1) Diese Zeitschr. 27, 412. Analysen a), b), c) und d) sind entnommen dem Handbuche von Hintze.

## Sublimierter Wurtzit.

<i>S</i>	<i>Zn</i>	Summe:	Mangel an <i>S</i> :
31,89	68,03	99,92	1,46
31,85	68,24	100,06	1,59

Die Zahl der ausgeführten Analysen war eine reichhaltigere; nur die best ausgeführten sind hier vertreten. Das Gesamtergebnis aber läßt sich folgendermaßen darstellen: Wurtzit enthält vielfach weniger *S* als dem Verhältnisse *Zn* : *S* entspricht. Dieses Minus ist ebensowenig eine constante Zahl, wie bei der Blende das Zuviel.

## Verhalten des Wurtzit gegen hohe Temperaturen.

Die Summe aller Beobachtungen meiner Wurtzituntersuchungen im Kleinschen Erhitzungsapparate läßt sich kurz in folgende Worte fassen: Wurtzit von Pflibram und künstlich dargestellter, sowohl sublimierter als auch nicht sublimierter, erleiden bei Temperatursteigerung keine Veränderung, auch dann nicht, wenn rasche oder langsame Kühlung unter Luftabschluß stattfindet. Wird eine Wurtzitprobe wiederholt auf Rotglut erhitzt und dann bei Luftzutritt langsam gekühlt, so verschwindet in gleicher Weise wie bei Blende die Doppelbrechung.

## Wurtzit gegenüber Lösungsmittel.

Wie bei Blende stellte auch bei Wurtzit Dölter<sup>1)</sup> Lösungsversuche an. Das Verfahren blieb das gleiche wie bei Blende und aus diesem Grunde haben die an jener Stelle geäußerten Bedenken auch hier ihre Berechtigung. Dölter erhielt teils gerade auslöschende Säulchen mit Basis, teils hexagonale Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel blieben. Ich brachte in eine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen und am anderen durch einen Glashahn verschließbar war, feingepulverten Wurtzit von Pflibram. Auch in beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen erhitzte ich Wurtzit, wobei als Lösungsmittel destilliertes Wasser diente. In allen Fällen erhielt ich nach dreimonatlichem Erhitzen einen Krustenansatz an der Rohrrinnenwand, der sich im Orthoskope als optisch isotrop erwies. Randliche Abgrenzung beobachtete ich dabei nie. Außerdem fanden sich noch Gebilde vor, wie ich sie bei der Blende beschrieb — also zum Teil Glassubstanz und Zinksulfat.

## Resultate.

Das Ergebnis meiner Untersuchungen über Blende und Wurtzit ist folgendes:

---

<sup>1)</sup> Einige Versuche über die Löslichkeit der Mineralien. Tschermaks min. u. petr. Mit. 1890, 11, 319—330.

Blende läßt sich durch Erhitzen in Wurtzit überführen. Es ergibt sich kein Unterschied, ob die Kühlung hierbei rasch oder langsam erfolgt.

Ob die doppeltbrechenden Partien bei der Zinkblende als Einlagerung von Wurtzit oder als Störung zu deuten sind, kann auf Grund meiner Beobachtungen nicht entschieden werden.

Meine Lösungsversuche von Blende und Wurtzit lieferten keine Kristalle.

### Metacinnabarit und Cinnabarit.

Die rote Form von  $HgS$ , der Zinnober, kristallisiert im hexagonalen Systeme, die schwarze, der Metacinnabarit, im regulären. Auch hier soll bei höherer Temperatur unter gewissen Bedingungen aus dem Körper mit höherer Symmetrie, dem Metacinnabarit, ein solcher mit niedrigerem Symmetriegrade, der Zinnober hervorgehen, während durch rasche Abkühlung der umgekehrte Vorgang eintreten soll<sup>1)</sup>. Von dem Materiale, das mir als schwarze Modification vorlag, war nichts kristallisiert. Daher hegte ich Zweifel, dasselbe einzig und allein auf diesen Grund hin als Metacinnabarit anzusprechen. Eine optische Untersuchung scheiterte an der Undurchsichtigkeit der Proben. Gepulvert zeigten dieselben rote Farbe. Weinschenk<sup>2)</sup> fand an einem Präparate von Moore, welches Dieser aus einem Quecksilbersalze mittels Fällung durch  $H_2S$  erhielt und das er als dem Metacinnabarit analog bezeichnete, Rotfärbung des feinen Striches im Mikroskope. Von mir nach dieser Richtung ausgeführte Versuche hatten nicht das gleiche Resultat. Ich fand in keinem Falle Strichproben von roter Farbe bei  $HgS$ , gewonnen durch Fällung mittels  $H_2S$ . Wird als Fällungsmittel Einfachschwefelammonium angewandt, und läßt man das entstandene  $HgS$  im Überschusse des Fällungsmittels stehen, so tritt allmählich Rotfärbung ein<sup>3)</sup>. Durch Reiben und Kochen mit Säuren entsteht weder bei der Schwefelammoniumfällung (bei welcher  $S(NH_4)_2$  nicht im Überschusse vorhanden war), noch bei der  $H_2S$ -Fällung Rotfärbung. Erhitzt man Zinnoberpulver mäßig, so nimmt dasselbe ebenfalls schwarze Farbe an, verhält sich aber beim Reiben und Kochen anders. Ich ließ dieses Präparat vier Wochen lang offen an der Luft stehen und bemerkte daran keine Veränderung der schwarzen Farbe. Durch Reiben und Kochen in Säuren (besonders Salzsäure) erzielt man indes sogleich Rot- bzw. Braunfärbung.

Für die Auffassung, daß zwischen dem roten Zinnober und dem

1) Vergl. Handbuch von Hintze 1, 700 u. 705.

2) Diese Zeitschr. 17, 498.

3) Durch Mehrfachschwefelammonium tritt diese Umwandlung rascher ein. — Nach Proust erhält man durch Fällung mit Schwefelammonium aus einem Quecksilbersalze ( $HgCl_2$ ) bei 400—500 C. schönen Zinnober.

Metacinnabarit ein chemischer Unterschied vorhanden sei, gelang mir der Beweis nicht. Eine Analyse der Fällung mit  $H_2S$  im Überschuße ergab das Verhältnis  $Hg:S$ . Nach dem Resultate der chemischen Analyse wäre freilich die Möglichkeit der Zusammensetzung  $Hg-S-H$  nicht ausgeschlossen. Gewichtsanalytisch läßt sich der Unterschied beider Formeln nicht feststellen. — Den  $H_2S$ -Niederschlag wusch ich mit  $CS_2$  und dann mit Alkohol und schließlich mit  $H_2O$ . Gleichwohl ist ein Zurückbleiben von  $H_2S$  in dem schwarzen Pulver nicht ausgeschlossen.

Von diesem schwarzen Pulver erhitze ich in einer Verbrennungsröhre 4 g bis zur vollständigen Zersetzung. Durch die Röhre strich  $CO_2$ , welches in  $H_2SO_4$  (concentriert) getrocknet wurde und das beim Austritte aus der Röhre von  $KOH$  absorbiert wurde.

Ich erhielt nun zwar im Auffangrohr für Gase Wasserstoff, aber derselbe kann auch herrühren von  $H_2S$ , welcher in der Hitze zersetzt worden ist.

Durch Kochen in Wasser und Filtrieren gaben beide Modificationen keine Lösung.

### Senarmontit und Valentinit.

Viele Senarmontite zeigen bei vollkommen regulärer Form (entweder Oktaëder oder Combinationen von Oktaëder und Hexaëder) optisch anisotrope Eigenschaften, wie sie einem Körper mit niedrigerem Symmetriegrade zukommen. Alle Arbeiten hierüber behandeln natürlich vorkommende Krystalle.

Die ersten Beobachtungen über das abweichende optische Verhalten des Senarmontits gibt Des Cloizeaux<sup>1)</sup>. Dünnschliffe nach dem Würfel liefern gerade so wie Boracit nach diesem Forscher im convergenten Lichte ein Ringsystem. Der Winkel der optischen Axen nähert sich sehr  $90^\circ$ . Die optischen Axen treten fast rechtwinklig zu den Hexaëderschliffmflächen aus. Die Ebene der optischen Axen steht in der Regel senkrecht zu einer Rhombendodekaëderfläche.

Nach Mallard<sup>2)</sup> ist Senarmontit pseudoregulär und besteht aus einem Complex von 48 triklinen Individuen. Durch Verzwillingung derselben entsteht die Form des regulären Systems. Mallard untersuchte Schliffe nach der Hexaëderfläche und fand dieselbe in acht Sektoren geteilt durch deutliche Diagonalen und durch zwei kaum erkennbare Mittellinien. Achtfelderteilung beobachtete Mallard auch bei Platten nach dem Rhombendodekaëder, aber dieses Mal vier größere und vier kleinere. Die Auslöschungsrichtung auf den vier größeren Flächen gibt er mit  $45^\circ$  gegen die Diagonalen an, die

1) A. des Cloizeaux, P. Ann. 1863, 126, 410.

2) Mallard, Expl. d. phénom. opt. anom. Ausz. diese Zeitschr. 1, 344.



Auslöschungsrichtung auf den vier kleineren dagegen mit  $120^\circ$ . Oktaëderschliffe untersuchte Mallard nicht.

A. Grosse-Bohle<sup>1)</sup> untersuchte Dünnschliffe nach dem Oktaëder, Hexaëder und Rhombendodekaëder. Sein Augenmerk richtete er auf solche Dünnschliffe, welche Streifungen aufwiesen. So beobachtete er bei Schliffen nach der Oktaëderfläche Streifen nach jeder Dreiecksseite. Parallel und senkrecht zu diesen Streifen fand Auslöschung statt. Im Gegensatz zu Mallard gibt er bei Schliffen nach dem Hexaëder eine Vier- oder Sechsfelderteilung an. Auch Überlagerungen stellte er fest, wobei dann die Auslöschung nicht vollkommen war. Unregelmäßig verlaufende Nahtflächen, wie er sie gefunden haben wollte, beobachtete sonst niemand. Diese Schliffe waren der Nähe der Ecken entnommen. Trennungsnähte verzeichnete er auch bei Rhombendodekaëderschliffen. Die Auslöschungsrichtung geht diesen Nähten entweder parallel und senkrecht oder sie bildet mit ihnen einen Winkel von  $40^\circ$ .

Ätzversuche führten auf einer Oktaëderfläche ausgeführt zu dreieckigen gleichseitigen Eindrücken, wovon manche eine Streifung parallel zu den Kanten aufwiesen.

Grosse-Bohle kommt zu dem Resultate, daß der Senarmontit dem monoklinen Systeme anzugliedern sei. Der schiefe Axenwinkel aber liege so nahe an  $90^\circ$ , daß durch Messung ein Unterschied davon nicht wahrzunehmen sei. Zwölf Einzelkrystalle liefern nach ihm die äußere Form des regulären Systems.

Hintze<sup>2)</sup> beobachtete auf der Oberfläche und im Inneren von Senarmontitkrystallen radialfaserige Aggregate, deren Einzelindividuen gerade auslöschen und als  $Sb_2O_3$  chemisch bestimmt wurden. Nach Hintze lag eine Paramorphose von Valentinit nach Senarmontit vor.

Eingehende optische Untersuchungen stellte an Senarmontit auch R. Prendel<sup>3)</sup> an. Dieser untersuchte gleichfalls Schliffe nach (444), (400) und (410). An Oktaëderschliffen bemerkte er »grelle« Polarisationsfarben und eine Teilung in drei Sektoren. Die Auslöschungsrichtung stimmt mit der von Grosse-Bohle gefundenen überein. Bei starker Vergrößerung beobachtete er, daß die Sektoren aus Lamellen bestehen, von denen mehrere in Zwillingsstellung zu einander sich befinden, woraus er die Erklärung für die Erscheinung ableitet, daß einige Platten keine vollständige Auslöschung zeigen. War die Schliffprobe aus der Mitte des Krystalles entnommen, so zeigte sich im parallelen polarisierten Lichte eine Teilung in sechs

1) Grosse-Bohle, Über das Verhalten des Senarmontits. Diese Zeitschr. 1884, 5, 222—235.

2) Diese Zeitschr. 1882, 6.

3) Tschermaks min.-petrogr. Mitt. 1890, N. F. 11, 7—45. Ausz. diese Zeitschr. 20, 342.

Sectoren. Mit wenigen »inselartigen« Ausnahmen war die Auslöschungsrichtung eine solche, daß je eine von ihnen den Winkel des Sechseckes halbierte. Ein Schliff parallel (400), nahe der Ecke entnommen, ließ im polarisierten Lichte eine Fünfteilung erkennen: vier große, die an den Ecken der quadratischen Umrandung lagen und deren innere Abgrenzungslinien parallel zu den Seiten des Quadrates verliefen. Die kleine fünfte Fläche hatte Dreiecksform und war zwischen zwei großen vom Rande weg eingelagert. Die Auslöschung fand parallel zu den Diagonalen der ganzen Platte statt; im kleinen Dreieck aber ging die Auslöschungsrichtung den Seiten des quadratischen Schnittes parallel.

Ein Schliff nach (400), dem Inneren entnommen, wies vier Sektoren im Orthoskope auf. Auch hier konnte Prendel Lamellierungen constatieren und zwar parallel den Diagonalen des Schliffes, wornach auch Auslöschung stattfand. Eine Platte nach (410) nahe der O-Fläche ließ keine Felderteilung beobachten, wohl aber stellte er Lamellierung fest. Ein Schliff aus der Mitte zeigte sich im Orthoskope in fünf ungleichmäßige Partien geteilt. Einheitliche Auslöschung konnte er hier nicht wahrnehmen. Prendel schließt aus seinen Beobachtungen, daß jedes Senarmontitoktaëder aufzufassen sei als ein Durchdringungszwilling von sechs rhombischen Individuen, die selbst wieder einen complicierten Aufbau zeigen, wie die Lamellierung es dartut.

Wenn auch Mallard, Grosse-Bohle und Prendel in ihren Schlüssen von einander abweichen, eines haben sie doch gemeinsam: sie führen die beiden Modificationen von  $Sb_2O_3$  auf eine Primitivform zurück.

Anderer Ansicht ist A. Schuller<sup>1)</sup>. Dieser beobachtete, daß im Vacuum Senarmontit vollständig, Valentinit nur teilweise sublimiert. Wird der Rückstand mit  $Sb$  vermengt, so sublimiert wieder  $Sb_2O_3$ . Auf Grund dieser Beobachtungen tritt Schuller für eine chemische Verschiedenheit zwischen beiden Modificationen ein und glaubt, daß dem Senarmontit die Formel  $Sb_2O_3$ , dem Valentinit die Zusammensetzung  $Sb_2O_4$  zukomme.

J. Brauns<sup>2)</sup> erblickt in der regulären Symmetrie des Senarmontites die ursprüngliche Form und nicht erst eine durch Zwillingsbildung dazu gewordene. Die öfters zutage getretene Doppelbrechung erklärte er für innere Spannung. Zur Begründung führt er an, daß ein Senarmontitblättchen mit Doppelbrechung zwischen zwei Deckgläsern erhitzt die anisotropen optischen Eigenschaften verliert oder daß dieselben eine Schwächung erfahren. Dem Einwande, dieser Vorgang könnte auch durch Dünnerwerden der Proben erklärt werden, begegnet er damit, daß dieselben ihre

1) Math. es term. tud. Ertesítő 1886, 163—165 und diese Zeitschr. 27, 97.

2) J. Brauns, Opt. Anomalien, 1890.

Dicke beibehalten, da diese Erscheinung bereits eintritt, bevor die Blättchen zu schmelzen beginnen.

Die Erhitzungsversuche schildert Brauns wie folgt: Wenn ein Senarmontitblättchen zwischen Deckgläsern nicht ganz bis zum Schmelzen erhitzt und dann rasch von der Flamme entfernt wird, so zeigt sich um den einfachbrechenden Teil des Blättchens Lamellenbildung, welche von Spaltrissen durchzogen ist. Parallel und senkrecht hierzu findet Auslöschung statt.

Prendel<sup>1)</sup> erhitzte Senarmontitblättchen, welche nach (441) geschnitten wurden, auf 360° im Des Cloiseauxschen Erhitzungsapparate. Der größte Teil der Platte zeigte keine bemerkbare Änderung der Doppelbrechung, nur zerstreut liegende Partien wurden schon bei 475° einfachbrechend. Jedoch kehrte die Doppelbrechung wieder zurück, sobald die Temperatur sich mindert.

Wird Senarmontit so lange erhitzt, bis er verdampft, so entstehen nach J. Brauns<sup>1)</sup> zuerst Oktaëder, wovon die meisten keine Doppelbrechung zeigen; außerdem aber auch noch rhombische Tafeln, die er, wie folgt, beschreibt. Sie sind 0,5 mm lang, haben eine regelmäßige sechsseitige Form oder sie sind an beiden Enden lanzenförmig zugespitzt. Die Doppelbrechung ist stark, die Auslöschungsrichtung ist genau parallel und senkrecht zur Längsrichtung. Beide Formen beobachtete er neben einander. Wurde Valentinit erhitzt, so fand J. Brauns zuerst Valentinite und dann Senarmontite. Vorher waren die spießigen Nadeln und die tafelförmigen Gebilde vom Erhitzungspunkte entfernt, jetzt die Oktaëder. An diesen beobachtete er nicht die geringste Spur von Doppelbrechung. Weil er kein Zwischenglied findet, welches für die Mallardsche Theorie sprechen könnte, schließt er, daß dieselbe zu verwerfen sei.

Meine Beobachtungen sind folgende:

Amorphes  $Sb_2O_3$ , welches ich chemisch rein von E. Merck in Darmstadt bezog, im Porzellantiegel erhitzt, gibt als solches kein Schmelzproduct. Es nimmt eine gelbe Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Mit dem Gebläse erhitzt, erhält man am Deckel und Rande des Tiegels — also durch Sublimation — Oktaëder und Combinationen von Oktaëder und Hexaëder, ebenso lange, spießige Nadeln. Bei längerer Dauer der hohen Temperatur verschwinden zuerst die regulären Formen und schließlich auch die spießigen Nadeln und am Deckel des angewandten Porzellantiegels sowie an den Wänden desselben sieht man nur mehr amorphe Substanz, die ebensowenig beim gewöhnlichen Drucke zum Schmelzen gebracht werden kann, wie das künstlich hergestellte  $Sb_2O_3$ . Obwohl der Tiegel in einem Trockenschranke nach einigem starken Erhitzen allmählich abkühlte, fanden sich doch auch Oktaëderformen mit starken Polarisationsfarben an

1) J. Brauns, Opt. Anomalien, 1890.

den Ecken und zwar unregelmäßig über den ganzen Deckel verteilt. Die Nadeln waren äußerst dünn und löschten genau parallel und senkrecht nach der Längsrichtung aus.

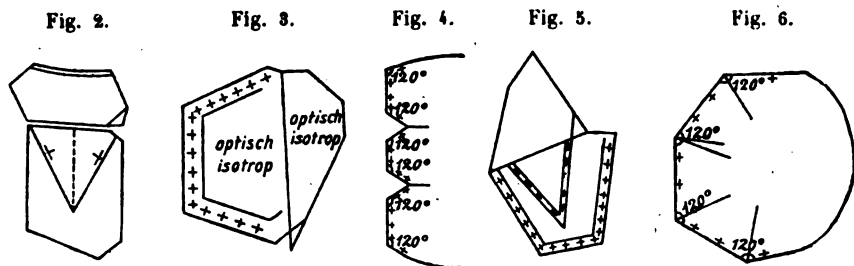
Natürlichen Senarmontit von Constantine in Algier erhitzte ich<sup>1)</sup>, bis das Ganze geschmolzen war und ließ dann erkalten. Neben amorpher Substanz, die in der Hauptmasse vorhanden war, beobachtete ich Valentinite und trigonale Gebilde wie  $\triangle$  und  $\nabla$ , die teils völlig optisch isotrop waren, teils an den Ecken Aufhellung im Orthoskope zeigten und auf Senarmontit hinweisen. Eine weitere Probe von Senarmontit erhitzte ich nur wenig länger als bis sie geschmolzen war. Über das Uhrglas, auf welchem die Probe lag, war ein anderes gestülpt. Ich erhielt nur Oktaeder und Combinationen damit. Davon waren einige optisch völlig isotrop, eine geringere Anzahl aber hellte an den Ecken auf. Die an den Ecken aufhellenden Krystalle waren keineswegs regelrecht angeordnet, sondern befanden sich über die ganze optisch isotrope Masse zerstreut. Mit der Fortdauer des Erhitzens stellten sich spießige Valentinite ein. Rhombische sechsseitige Tafeln mit einheitlicher Auslöschung, wie Brauns<sup>2)</sup> es angibt, erhielt ich nicht. Eine bestimmte Anordnung in der Lage der Valentinite konnte ich nicht bemerken. Wird Senarmontit bei der Temperatur des gewöhnlichen Bunsenbrenners längere Zeit in einem geschlossenen Porzellantiegel erhitzt, so entstehen anfangs die oben erwähnten Gebilde; diese verschwinden aber bei der fortdauernden Einwirkung der Temperatur des Bunsenbrenners und es entstehen blätterige Gebilde mit sechsseitigem Umriss und daneben amorphe Substanz. Letztere nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu.

Aus der geschmolzenen Valentinitmasse krystallisieren sowohl Valentinite als auch Senarmontite; letztere allerdings in geringer Anzahl. Von Senarmontiten traf ich auch hier nicht aufhellende in der Mehrzahl und aufhellende in der Minderzahl zerstreut über das ganze Uhrglas. Valentinit in gleicher Weise behandelt wie Senarmontit liefert die gleichen blätterigen Gebilde und bei erhöhter Temperatureinwirkung amorphe Masse. Aus dieser erhält man durch sehr starkes Erhitzen wieder Senarmontite und Valentinite, aber keine blätterigen Gebilde, da diese nur durch mäßiges Erhitzen sich bilden. Mäßige Temperatur bewirkt aber keine Sublimation des amorphen  $Sb_2O_3$ . Von den blätterigen Gebilden fand ich solche, die völlig optisch isotrop erschienen, andere wieder zeigten Aufhellung, namentlich gegen den Rand des Blättchens hin. Die Auslöschungsrichtung war

1) Bei Temperaturzunahme bemerkte ich an Senarmontitkrystallen keine Änderung vorhandener Doppelbrechung. Bis zum Schmelzen der Krystalle konnte ich im Kleinschen Erhitzungsapparate Beobachtungen nicht ausführen.

2) Optische Anomalien.

stets parallel der zugehörigen Seite des sechseckigen Blättchens. Auch einspringende Winkel beobachtete ich mehrere. Auf Randflächen, welche zur Hauptfläche senkrecht standen, erhielt ich Auslöschung, die der Randkante parallel ging. Offenbar hat man es am Rande mit rhombischen Individuen zu tun, während im Inneren die Masse regulär ist. Untenstehende Fig. 2—6 zeigen einige der beobachteten Gebilde, welche als gesetzmäßige Verwachsungen von Senarmontit mit der rhombischen Substanz aufgefaßt werden müssen.



Das in Fig. 2 eingebettete Dreieck löschte nach den beiden Dreiecksseiten aus. Die Auslöschungsrichtung ist durch + gekennzeichnet. Diejenigen Flächen, die keine eingezeichneten + enthalten, sind im Orthoskope ohne Aufhellung.

#### Senarmontite und Valentinite gegenüber Lösungsmitteln.

Da beide Modificationen gepulvert und dann mit Wasser behandelt trübe durch das Filter gehen, leitete ich Wasserdampf über die hellen Senarmontitkrystalle, die ich nur grobkörnig pulverte. Das Filtrat sowohl von Senarmontit als auch von Valentinit zeigte bläuliche Färbung. Ich ließ dasselbe sowohl bei 400° als auch bei gewöhnlicher Temperatur eindampfen und erhielt außer amorpher, weißer, undurchsichtiger Substanz noch winzige Gebilde, die nur bei stärkerer Vergrößerung als Oktaëder zu erkennen waren. Manche davon leuchteten zwischen gekreuzten Nicols auf. Außer diesen beobachtete ich namentlich gegen den Rand des Uhrglases hin spießige Nadeln, welche bald büschelförmig von einem Punkte ausgingen, bald zu zweien gekreuzt sich zeigten. Die Auslöschungsrichtung war parallel zur Längsrichtung der Nadeln. Wie beim Erhitzen entstehen also auch beim Lösen einer Modification beide Formen neben einander.

Ich konnte keinen Unterschied finden, daß z. B. bei Anwendung von Valentinit mehr Valentinite entstanden wären, als wenn Senarmontit zur Lösung gebracht worden wäre.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Senarmontit und Valentinit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Amorphes  $Sb_2O_3$  bedarf sehr starker Temperatureinwirkungen, um zu sublimieren. Sublimationsproducte sind Oktaëder und lange, spießige Nadeln.

2) Aus geschmolzenem Senarmontit und Valentinit krystallisieren nicht bloß Valentinite, sondern auch Senarmontite aus, Hauptproduct ist aber amorphes  $Sb_2O_3$ .

3) Senarmontit und Valentinit liefern bei sehr starker und lang anhaltender Temperatureinwirkung amorphes  $Sb_2O_3$ , das kein Schmelzproduct bei gewöhnlichem Drucke gibt.

4) Senarmontit und Valentinit krystallisieren aus Lösungen neben einander aus, gleichviel, ob die eine oder die andere Modification zur Anwendung kommt.

5) Aufhellende Senarmontite entstehen sowohl bei Anwendung rascher Kühlung, als auch dann, wenn langsam gekühlt wird.

Vorliegende Arbeit verdanke ich der Anregung des Herrn Professors Dr. Beckenkamp, in dessen Institut sie ausgeführt wurde. Für die lebenswürdige Unterstützung, die mir Herr Professor Beckenkamp dabei zuteil werden ließ, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

---

# XVIII. Über die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe und über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des periodischen Systems.

Von

J. Beckenkamp in Würzburg.

(Mit 11 Textfiguren.)

Die zweite Gruppe des periodischen Systems umfaßt die Elemente: *Be* 9,4, *Mg* 24,36, *Ca* 40,4, *Zn* 65,4, *Sr* 87,6, *Cd* 112,4, *Ba* 137,4, *Hg* 200,0.

Die beigefügten Zahlen sind die Atomgewichte *A*.

(Siehe die Zusammenstellung der Monosulfide und Monoxyde auf S. 240.)

*g* bedeutet das spezifische Gewicht, *c<sub>h</sub>* die Länge der Hauptaxe bei Annahme des hexagonalen, *c<sub>t</sub>* bei Annahme des trigonalen Systems,  $V = \frac{A_r + A_s}{g}$  bei den Sulfiden, oder  $V = \frac{A_x + A_o}{g}$  bei den Oxyden das Molekularvolumen.

Sehen wir von dem von Des Cloizeaux beschriebenen monoklinen Mercurioxyd ab, so verteilen sich sämtliche genannten Sulfide und Oxyde auf das reguläre System und ein anderes, welches zuweilen als trigonal (rhomboëdrisch) mit dem ungefähren Werte der Hauptaxe *c<sub>t</sub>* = 0,9428, zuweilen als hexagonal mit *c<sub>h</sub>* = 0,8165 ca. angesehen wird.

E. v. Fedorow bezeichnet die »durch nahe Verwandtschaft der Complexe bei ziemlich verschiedenartiger chemischer Constitution besonderes Interesse darbietende Gruppe«: Greenockit, Zinkit, Tridymit, Jodyrit und Wurtzit, welch letzteren noch Pyrrhotin sehr nahe kommt, als »hypohexagonal«. Er nimmt an, »daß ihr Grundparalleloëder« ein hexagonales Prisma, also die Structur eine prismatische ist.«

Die Untersuchung der Frage, ob die genannten Körper als trigonal

Die bisher bekannt gewordenen Monosulfide und Monoxyde dieser Elemente sind<sup>1)</sup>:

Trigonal.			Regulär.		
<i>g</i>	<i>V</i>	<i>c<sub>h</sub></i>	<i>g</i>	<i>V</i>	Spaltfläche:
MgS	—		künstlich	2,79—2,85	{100}
CaS	—		Oldhamit	2,80	{100}
ZnS	3,98	0,8175	Sphalerit	4,06	{110}
SrS	—		künstlich	3,34—3,72	{100}
CdS	Greenockit	4,8—4,9	—		
BaS	—		künstlich	4,25—4,30	{100}
HgS	Cinnabarit	8,09	Metacinnabarit	7,84	29,8
<hr/>			<hr/>		
BeO	künstlich	3,045—3,058	8,3	<i>c<sub>h</sub></i> = 2 × 0,8152	
MgO	—		Periklas	3,566—3,636	{100} und {111}
CaO	—		künstlich	3,32—3,42	{100} und {110}
ZnO	Zinkit	5,782	14,0	2 × 0,8038	
SrO	—		künstlich	4,750	{100} und {110}
CdO	—		künstlich	8,44—8,183	{111}
BaO	—		künstlich	5,722	{100} und {110}

HgO künstlich, monoklin: *a* : *b* : *c* = 0,6728 : 4 : 0,3185, *g* = 44,344, *V* = 19,4.

HgO künstlich, monoklin:  $a : b : c = 0,6728 : 1 : 0,3185$ ,  $g = 11,344$ ,  $V = 19,4$ .

<sup>1)</sup> Die Zahlenwerte von  $g$  und  $c$  sind der chemischen Kristallographie von P. Groth (1. Band 1906) entnommen. Die Werte  $V$  folgen aus den Werten  $g$  und  $A$ .



oder als hexagonal zu bezeichnen seien, auf eine spätere Stelle dieser Mitteilung verschiebend, werde ich, zunächst nur der Kürze halber, dieselben als trigonal bezeichnen.

Zwischen den trigonalen und den entsprechenden regulären Körpern ist kein Unterschied des Molekularvolumens nachweisbar, welcher außerhalb des wahrscheinlichen Fehlers des spezifischen Gewichtes läge. Dagegen ist die Reihe der Molekularvolumina von Interesse.

Schreiben wir die Atome der zweiten Gruppe in der üblichen Weise in drei Unterabteilungen, so daß die Differenzen der Atomgewichte innerhalb jeder der letzteren annähernd gleich sind, so lassen sich auch in der Tabelle der Molekularvolumina der Monoxyde und der Monosulfide dieselben drei Unterabteilungen wieder erkennen.

(Hierher die Tabelle auf S. 242.)

Mit dem Molekulargewichte wächst hiernach auch das Molekularvolumen, aber letzteres in einem viel langsameren Verhältnisse.

Während das Molekulargewicht vom *BeO* bis zum *HgO* von 25,08 bis 246, also um annähernd das Achtfache steigt, wächst das Molekularvolumen nur von 8,3 bis 49,4, also nur um wenig mehr als den einfachen Wert. Das Molekulargewicht wächst vom *MgS* bis zum *HgS* von 56,4 bis 232,4, also um etwa den dreifachen Betrag; das Molekularvolumen nur von 20,2 bis 29,8, also nicht ganz um die Hälfte.

Innerhalb einer jeden der drei Unterabteilungen findet nur ein verhältnismäßig geringes Ansteigen des Molekularvolumens mit wachsendem Molekulargewichte statt.

Der Verlauf der Reihe der Molekularvolumina läßt darauf schließen, daß die Zunahme des gesamten Molekularvolumens mit dem Molekulargewichte in einer Vermehrung des Kernvolumens besteht, während das Covolumen nur höchstens eine geringe Änderung erfährt<sup>1)</sup>.

Die Sulfide und Oxyde von *Sr* und *Ba*, deren Molekularvolumina sich aus der Reihe der übrigen herausheben, müssen auch eine von den übrigen abweichende Structur besitzen.

Zur Erforschung der Beziehungen zwischen der trigonalen und der entsprechenden regulären Form der vorliegenden Gruppe sind wir im Wesentlichen auf Sphalerit und Wurtzit angewiesen, da die Eigenschaften des Metacinnabarits noch zu wenig sicher gestellt sind, und von den übrigen Sulfiden und Oxyden jedesmal nur eine, entweder die trigonale, oder die reguläre, bekannt ist.

1) Vergl. diese Zeitschr. 42, 502.



### Sphalerit und Wurtzit.

Nachdem Herr J. Weber<sup>1)</sup> seine Beobachtungen über die Wirkung der Erhitzung der Zinkblende abgeschlossen, habe ich mit Herrn Dr. Heimbucher den Versuch der Tage lang andauernden starken Erhitzung im Kohlenfeuer wiederholt. Nach erfolgter langsamer Abkühlung fand ich die Angaben von Weber bestätigt. Die Blättchen waren nach dem Erhitzen oberflächlich meist stark gestreift, wie entweder schon mit freiem Auge, oder mit Hilfe der Lupe oder des Mikroskopes erkennbar war. Die Streifung erfolgt teils nach der langen Diagonale des Rhombendodekaëders, teils parallel einer Kante desselben, teils senkrecht zu einer solchen. Bei den meisten Präparaten ist die Streifung eine einheitliche, seltener kommen zwei oder alle drei Streifenarten felderweise verteilt am gleichen Präparate vor<sup>2)</sup>.

Die Streifung parallel der langen Diagonalen deutet auf eine während des Erhitzens eingetretene Lamellierung nach einer Oktaëderfläche {111} oder nach einer Fläche des Ikositetraëders {112}, die Streifung parallel der Rhombendodekaëderkante auf einer Lamellierung nach dem gleichen Ikositetraëder, die Streifung senkrecht zu dieser Kante auf einer Lamellierung nach dem Oktaëder.

Die Blättchen waren stark doppelbrechend geworden und zwar erfolgte die Auslöschung in allen Fällen parallel und senkrecht zur Lamellierung. Ist nur ein Lamellensystem vorhanden, so ist auch die Aufhellung einheitlich. Die doppelbrechende Masse ist optisch einaxig, positiv, und zwar liegt die optische Axe bei den Lamellen nach dem Oktaëder senkrecht zur Lamelle, bei den Lamellen nach {112} parallel zu der in der Lamellenebene liegenden Normalen zu einer Oktaëderfläche.

Auch die von Herrn Weber durch Erhitzen im Porzellantiegel erhaltenen Krystalle sind offenbar umgewandelte Zinkblendeblättchen parallel (410). Die längere, prismatische Umgrenzungskante rührt von der Combination mit {111} her, während die kleinen Kanten Rhombendodekaëderkanten darstellen. Den letzteren geht die Streifung parallel, welche Weber bei einem Zwillingpräparate nach {111} beschreibt. Die Mehrzahl seiner Präparate löscht parallel der Combinationskante zu {111}, d. h. parallel der längeren Diagonalen des Rhombendodekaëders aus.

Die Doppelbrechung hat sich bei den deutlich gestreiften Blättchen

1) S. die vorhergehende Abhandlung.

2) Das von Herrn Weber beschriebene Präparat (S. 228, Fig. 4) stellt offenbar ein umgewandeltes Zinkblendeblättchen nach (410) dar, welches parallel zu den bei den Rhombendodekaëderkanten gestreift ist; außer von (410) wird dasselbe von {111} auf seinen längeren Seiten begrenzt und ist der Länge nach von einer Zwillingsgrenze nach {111} durchzogen.

noch nach Jahresfrist anscheinend unverändert erhalten; bei anderen Blättchen scheint sie inzwischen zurückgegangen zu sein.

Nicht erhitze Zinkblende erscheint bekanntlich in der Regel zwillingt nach dem sogenannten Spinellgesetze. Dasselbe lautet entweder:

- 1) Zwillings-(Spiegel-)Ebene ist eine Oktaederfläche, oder
- 2) Zwillings-(Spiegel-)Ebene ist eine Fläche des Ikositetraeders {112}, oder
- 3) Zwillings-(Drehungs-)Axe ist eine trigonale Axe.

Verwachsungsebene ist entweder die zur Zwillingsaxe und zur Zwillingsebene (112) senkrechte Fläche (111), oder die zu (111) senkrecht stehende und zur trigonalen Zwillingsaxe parallele Fläche (112).

Ist der Körper holoëdrisch, so führen alle drei Definitionen zu demselben Resultate.

Ist der Körper hexakistetraëdrisch (tetraëdrisch-hemiëdrisch) wie von der Zinkblende in der Regel angenommen wird, dann führen 2) und 3) zum gleichen, 1) dagegen zu einem anderen Resultate. Die Beobachtungen bei der Zinkblende entsprechen den Definitionen 2) und 3).

Ist der Körper tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch (tetartoëdrisch), dann führen alle drei Definitionen zu einem anderen Resultate.

Auch bei der natürlichen, nicht erhitzten Zinkblende wiederholt sich die Zwillingsbildung häufig lamellar. Die durch Erhitzung der Zinkblende erzeugte Streifung entspricht also einer Vermehrung der auch bei der nicht erhitzten Zinkblende vorkommenden Zwillingsbildung.

Künstlich (durch Sublimation) hergestellte Wurtzitkrystalle zeigen nach H. Förstner<sup>1)</sup> nur schwach positive Doppelbrechung; dagegen fand Nölting<sup>2)</sup>, daß hexagonale Wurtzitkrystalle auch im Dünnschliffe noch stark doppeltbrechend seien.

Man kann hieraus schließen, daß die Stärke der Doppelbrechung nicht nur bei den durch Erhitzen von Zinkblende erhaltenen Lamellen, sondern auch bei deutlich krystallisierten, also unzweifelhaften Wurtzitkrystallen zuweilen constant stark bleibt, in anderen Fällen aber auch ganz oder teilweise zurückgeht. Wir dürfen daher den Schluß ziehen, daß gleichzeitig mit der durch die Erhitzung erzeugten Lamellierung die Zinkblende in Wurtzit übergeführt wird. Die leichte Umwandelbarkeit von Zinkblende und Wurtzit deutet darauf hin, daß der innere Bau der beiden Mineralien nur wenig verschieden sein kann.

Für die Ableitung des Axenwertes  $c = 0,8175$  beim Wurtzit dient

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 5, 365.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 17, 220.

eine hexagonale Pyramide  $o$  (vergl. Fig. 1) mit der Neigung von  $43^{\circ} 21'$  gegen die Basis  $c$ . Außer  $o$  und  $c$  treten in der Regel noch mehrere teils stumpfere, teils spitzere Pyramiden derselben Art auf, sowie die beiden hexagonalen Prismen  $m$ , zwischen  $o$  und  $c$ , und  $a$ ,  $30^{\circ}$  gegen  $m$  um die Verticale gedreht. Sollen diese Flächen des Wurtzits zu regulären Formen in Beziehung stehen, dann muß  $c$  einer Oktaëderfläche des regulären Systems entsprechen; das eine der beiden hexagonalen Prismen den sechs zu der Oktaëderfläche senkrechten Flächen des Rhombendodekaëders, das andere den sechs zur selben Oktaëderfläche senkrechten Flächen des Ikositetraëders  $\{112\}$ . Nicht nur die geometrischen Verhältnisse bedingen diese Deutung, sondern auch der physikalische Charakter dieser Flächen stimmt wenigstens bis zu einem gewissen Grade bei beiden Modificationen von  $ZnS$ . Bei der Zinkblende sind die Flächen des Rhombendodekaëders Spaltflächen, die des Oktaëders und des Ikositetraëders  $\{112\}$  Gleitflächen. Für Wurtzit wurden die Basis und die beiden Prismen  $m$  und  $a$  als Spaltflächen angegeben. Es bleibt aber die Frage zu beantworten: Entspricht  $m$  oder  $a$  dem Rhombendodekaëder?

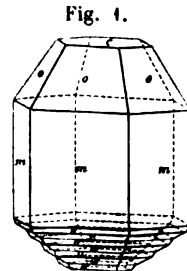


Fig. 1.

Sei etwa  $(\bar{1}\bar{1}1)$  (Fig. 2) diejenige Oktaëderfläche, welche der oberen trigonalen Basisfläche entspricht; dann stellt die Zone  $(1\bar{1}0)$ ,  $(2\bar{1}1)$ ,  $(401)$ ,  $(112)$ ,  $(011)$ ,  $(\bar{1}21)$ ,  $(\bar{1}10)$  die den hexagonalen Prismen entsprechende Zone

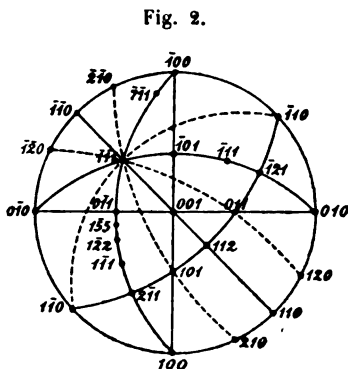


Fig. 2.

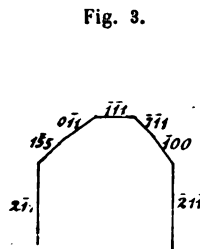


Fig. 3.

dar. In der Zone  $(\bar{1}\bar{1}1): (1\bar{1}0)$  liegt im Abstände von  $43^{\circ} 19'$  von  $(\bar{1}\bar{1}1)$  die recht unwahrscheinliche Fläche  $(2\bar{2}8.13)$ , dagegen in der Zone  $(\bar{1}\bar{1}1): (2\bar{1}1)$  die Fläche  $(4\bar{5}5)$  zwischen  $(0\bar{1}1)$  und  $(1\bar{2}2)$ ; ferner die Fläche  $(\bar{7}\bar{1}1)$  zwischen  $(2\bar{1}1)$  und  $(\bar{1}10)$  (vergl. Fig. 2 und Fig. 3).

Wird die Fläche  $(\bar{1}10)$  als trigonale Grundform gewählt, so führt dies zum Werte  $1,2247$  der Hauptaxe; wird  $(0\bar{1}1)$  zur Grundform gewählt, so

folgt  $c = 0,61244$ . Die Wahl von  $(1\bar{5}5)$ , oder von  $(\bar{7}11)$  zur Grundform gibt  $c = 0,8165 = \frac{1}{3} \times 0,6124 = \frac{2}{3} \times 1,2247$ .

Die Wahl der regulären Formen  $(1\bar{5}5)$  oder  $(\bar{7}11)$  zur trigonalen Grundform führt also zu einem Axenverhältnisse  $a : c = 1 : 0,8175$ , zu welchem die Axenschnitte der regulären Würfel- fläche und der regulären Rhombendodekaëderfläche, also zweier für die Zinkblende sehr wichtiger Formen, in möglichst einfachen Verhältnissen stehen, während eine Oktaëderfläche zur Basis wird.

Es ist aber bemerkenswert, daß:

- 1) die den Flächen des regulären Rhombendodekaëders und des regulären Würfels entsprechenden Formen beim Wurtzit fehlen;
- 2) daß die Flächen  $(1\bar{5}5)$  und  $(\bar{7}11)$  bei der Zinkblende fehlen;
- 3) daß  $(1\bar{5}5)$  und  $(\bar{7}11)$  bei der Zinkblende ungleichwertige Formen sind, während die sechs Flächen  $o$  am oberen Ende der Hauptaxe, von welchen drei den Flächen  $(1\bar{5}5)$  und drei den Flächen  $(\bar{7}11)$  entsprechen, beim Wurtzit gleichwertig sind.

Dieser Widerspruch löst sich aber mit voller Klarheit auf, wenn wir berücksichtigen, daß die Entstehung des Wurtzits aus Zinkblende durch Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetze eingeleitet wird, und daß dementsprechend der Wurtzit wahrscheinlich aus feinen Lamellen aufgebaut ist, deren Berührungsfläche teils senkrecht, teils parallel zur Hauptaxe liegt, und für welche die dem Ikositetraëder  $(112)$  entsprechende Form Zwillings- ebene, oder die ihr parallele trigonale Axe Zwillingsaxe ist. Da nach diesem Gesetze die Würfel- flächen des einen Individuums weder mit den Würfel- flächen des anderen, noch mit einer Fläche irgend einer anderen einfachen Form des letzteren parallel laufen, so fällt die dem Würfel entsprechende Form beim Wurtzit fort.

Dasselbe gilt für die Flächen des Rhombendodekaëders.

Dagegen fällt die Fläche  $(1\bar{5}5)$  des einen Individuums bei dieser Zwillingsbildung genau parallel mit  $(\bar{7}11)$  des anderen, und da beide verhältnismäßig einfache Formen der Zinkblende darstellen, so bilden sie die Grundform des Wurtzits.

Sind die der Grundpyramide  $o$  des Wurtzits entsprechenden regulären Formen auf diese Weise festgelegt, dann kann das unter der Grundpyramide  $o$  liegende Prisma  $m$  nur dem Ikositetraëder  $\{112\}$  entsprechen.

Eine weitere Frage ist, ob die hexagonale Pyramide  $o$  und das hexagonale Prisma  $m$  als Formen erster Art, oder als Formen zweiter Art aufzufassen sind.

Bei der hexakistetraëdrischen Klasse (tetraëdrischen Hemiëdrie), für

welche die Zinkblende gewöhnlich als typisches Beispiel angeführt wird, sind die Flächen des Rhombendodekaëders, also die in Fig. 2 mit vollen Linien angedeuteten Zonebenen  $(\bar{1}\bar{1}1):(2\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1):(112)$  und  $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}21)$  Symmetrieebenen, nicht aber die Ebenen des Ikositetraëders  $\{112\}$ , also die mit gestrichelten Linien angedeuteten Zonebenen  $(\bar{1}\bar{1}1):(1\bar{1}0)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1):(101)$  und  $(\bar{1}\bar{1}1):(011)$ . Deshalb treten bei einem hexakistetraëdrischen Körper die Formen auf den gestrichelten Zonen mit je sechs Flächen um  $(\bar{1}\bar{1}1)$  herum auf, auf den mit vollen Linien angedeuteten Zonen nur mit drei Flächen. Beim Wurtzit freilich treten die Formen auf den letzteren Zonen mit je sechs Flächen auf, aber wie vorher nachgewiesen, nur infolge der Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetze. Ist daher die homogene Masse der Zinkblende hexakistetraëdrisch, dann müssen bei jeder der beiden in Frage kommenden Definitionen des Spinellgesetzes beide Arten von Pyramiden als hexagonale Formen auftreten. Welche der beiden man als erste oder zweite Art bezeichnet, ist dann an sich gleich; im besonderen Falle wird man die flächenreichste Zone als die erster Art bezeichnen.

Wäre die homogene Masse der Zinkblende nur tetartoëdrisch, dann wären weder die gestrichelten, noch die mit vollen Linien angedeuteten Zonebenen Symmetrieebenen, und bei der homogenen Masse des Wurtzits dürften beide Pyramidenarten nur als trigonale auftreten. Die beiden Definitionen des Spinellgesetzes würden dann zu verschiedenen Resultaten führen: Nach der dritten Definition: Zwillingsaxe ist eine trigonale Axe, würden wieder, wie vorhin, die Flächen der beiden Zonenarten mit je sechs Flächen um  $(\bar{1}\bar{1}1)$  herum auftreten. Die Verhältnisse liegen also wieder so, wie bei der Annahme der hexakistetraëdrischen Klasse für die Zinkblende. Nach der zweiten Definition des Spinellgesetzes: Zwillings-ebene ist eine Fläche des Ikositetraëders  $\{112\}$ , treten (unter der Voraussetzung der Tetartoëdrie für die homogene Masse der Zinkblende) auf den gestrichelten Zonen  $(\bar{1}\bar{1}1):(1\bar{1}0)$  usw. die Formen um  $(\bar{1}\bar{1}1)$  herum mit je drei Flächen, auf den drei anderen Zonen  $(\bar{1}\bar{1}1):(2\bar{1}1)$  usw. mit je sechs Flächen auf.

Ergibt also die Beobachtung am Wurtzit, daß die Pyramiden der Zone  $c:a$  als hexagonale Pyramiden auftreten, dann kann die homogene Masse der Zinkblende hexakistetraëdrisch oder tetartoëdrisch sein; im letzteren Falle gilt dann aber nur die dritte Definition des Spinellgesetzes für die Formen des Wurtzits.

Ergibt die Beobachtung am Wurtzit, daß die Pyramiden der Zone  $c:a$  als trigonale Pyramiden auftreten, dann kann das Spinellgesetz hier nur lauten: Zwillings-ebene ist eine Fläche von  $\{112\}$ , und in diesem Falle ist die homogene Masse der Zinkblende tetartoëdrisch, die des Wurtzits tatsächlich nur trigonal-pyramidal (ogdoëdrisch). Mit Rücksicht auf die innige lamellare Zwillingsbildung nach  $\{112\}$  kann man dann allenthalben

die quasi homogene Masse des Wurtzits ditrigonal-pyramidal (hemimorph-hemiëdrisch) nennen. Unter dieser letzteren Voraussetzung müssen dann die Pyramiden  $o$  und das Prisma  $m$  als Formen zweiter Art bezeichnet werden.

Die tatsächliche Beobachtung am Wurtzit ergibt leider fast nur hexagonale Formen aus der Zone  $c : m$ .

Auch die Ätzfiguren ergeben bei dem dem Wurtzit krystallographisch nahe stehenden Zinkit nur Hexagone, deren Ränder von Flächen der Zone  $c : m$  gebildet werden.

Der Grund für diese Tatsache ist unzweifelhaft der (vergl. Fig. 2), daß die Flächen der Zone  $c : m$  den Hauptzonen des regulären Systems  $(\bar{1}\bar{1}1) : (112)$ , d. h. also auch den Zonen  $(111) : (110)$  und  $(111) : (001)$  entsprechen, deren Formen auch bei der Zinkblende fast ausschließlich vertreten sind, während die Zone  $(\bar{1}\bar{1}1) : (101)$  auch im regulären Systeme nur von untergeordneter Bedeutung ist. Daß die Formenentwicklung des regulären Systems auch für die Ausbildung der Flächen des Wurtzits maßgebend ist, scheint mir nach den vorhergehend geschilderten Beziehungen und infolge der leichten Umwandelbarkeit unzweifelhaft festzustehen.

Von großer Bedeutung ist nun die Tatsache, daß W. Stahl<sup>1)</sup> Spaltbarkeit nach Flächen der Zone  $a : c$  beobachtet hat. Dieselbe erfolgte nach den sechs Prismenflächen  $a$  und nach einem Rhomboëder aus der Zone  $a : c$ , letztere also nur nach drei Flächen.

Wenn diese Beobachtungen von Stahl richtig sind, dann beweisen sie folgendes:

Die homogene Masse des Wurtzits ist trigonal-pyramidal (ogdoëdrisch), die der Zinkblende tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch (tetartoëdrisch).

Infolge von Zwillingbildung nach  $(110)$  erhält die Zinkblende scheinbar hexakistetraëdrische Symmetrie, infolge von lamellarer Zwillingbildung nach dem dem regulären Ikositetraëder entsprechenden Prisma  $m$  die quasi homogene Wurtzitmasse ditrigonal-pyramidale (hemimorph-hemiëdrische) Symmetrie.

Die beim Wurtzit herrschende Pyramide  $o$  ist als Form zweiter Art  $\{11\bar{2}1\}$ , das darunter liegende Prisma  $m$  als  $\{11\bar{2}0\}$  zu bezeichnen. Die von Stahl beobachtete Spaltfläche  $a\{10\bar{1}0\}$  entspricht dem regulären Rhombendodekaëder. Es ist deshalb richtiger, für den Wurtzit statt der Axe  $c_h = 0,8175$  die Axe  $c_t = \frac{0,8175}{\cos 30^\circ} = 0,9440$  anzugeben.

Diejenigen Flächen des regulären Rhombendodekaëders, welche gegen die zur Hauptaxe gewordene trigonale Axe geneigt sind, fallen beim Wurtzit

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 19, 412.



infolge der Zwillingslamellierung mit Ebenen von anderer Beschaffenheit parallel; die Spaltbarkeit nach diesen tritt daher zurück.

Die Beobachtung von Stahl wird dadurch bestätigt, daß Schüler<sup>1)</sup> auch beim  $CdS$  rhomboëdrische und skalenödrische Flächen beobachtet hat. Dasselbe fand Des Cloizeaux beim Zinkit<sup>2)</sup>. Freilich werden beim Zinkoxyd neben den überwiegenden hexagonalen Pyramiden zweiter Art auch Pyramiden erster Art in hexagonaler Ausbildung erwähnt.

Sind tatsächlich bei diesen trigonalen Mineralien die Formen erster Art bald als Rhomboëder, bald als hexagonale Pyramiden entwickelt, dann folgt daraus, daß deren quasi homogene Masse ein Zwilling-aggregat von ogdoëdrischen Individuen darstellt, für welches im ersteren Falle, entsprechend der zweiten Fassung des Spinellgesetzes, das Prisma  $m$  Zwillingsebene, zu welcher im zweiten Falle, entsprechend der dritten Fassung des Spinellgesetzes, noch die trigonale Axe als Zwillingssaxe hinzutritt.

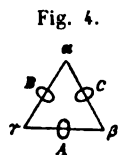
#### Beziehung zwischen Christobalit, Tridymit und Quarz einerseits und Sphalerit, Wurtzit und Cinnabarit andererseits.

Wie schon v. Fedorow hervorgehoben, steht dem Wurtzit der Tridymit krystallographisch sehr nahe, wenn auch chemisch keine Verwandtschaft zwischen beiden besteht. Das Molekularvolumen 26,3 des Tridymits  $SiO_2$  steht allerdings dem Werte 24,4 des Zinksulfides nahe.

Für Tridymit und Christobalit habe ich<sup>3)</sup> Structurformen abgeleitet, welche im Vereine mit der Structurform des Quarzes die wichtigsten Eigenschaften der krystallisierten Kieselsäure abzuleiten ermöglichen, und deren Existenz deshalb einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit beanspruchen darf.

Bezeichnen die Ellipsen  $A, B, C$  (Fig. 4) je ein chemisches Molekül  $SiO_2$ , dessen Atome in schwingender, in erster Annäherung elliptischer, Bewegung gedacht sind. In dem von diesen Schwingungen erzeugten Systeme stehender Wellen stellen die Punkte  $A, B, C$  Schwingungsbäuche dar, während in jedem der drei Eckpunkte  $\alpha, \beta, \gamma$  des gleichseitigen Dreieckes je ein Knotenpunkt liegt, und zwar ist jeder derselben gleichzeitig Knotenpunkt sowohl für Wellen, die von  $A$ , als von  $B$  als von  $C$  ausgehen.

Der in Fig. 4 dargestellte dreigliederige Ring besitzt eine dreizählige Deckaxe senkrecht zur Ringebene; jedoch darf man demselben unter Berücksichtigung der Richtung der Atombewegungen weder eine zu der dreizähligen senkrecht stehende zweizählige Deckaxe, noch eine Spiegelebene zuschreiben.



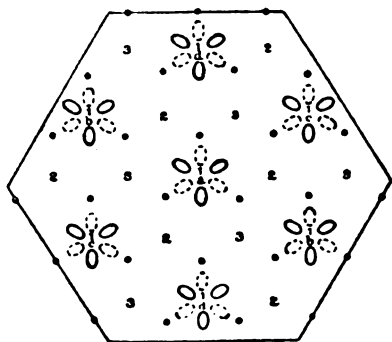
1) Vergl. Groth, Chemische Krystallogr. 1, 450.

2) Ebenda S. 72.

3) Diese Zeitschr. 42, 458.

Die Beziehungen zwischen Quarz und Tridymit führten zu dem Schlusse, daß beim Tridymit in einer basischen Schicht die Moleküle die Anordnung

Fig. 5.



der in Fig. 5 mit vollen Linien dargestellten Ellipsen haben müssen. Die in derselben Figur eingezeichneten Punkte stellen die Knotenpunkte des von den Atomen dieser Schicht erzeugten Wellensystems dar. In der Richtung der langen Ellipsenachsen sind sämtliche Bäuche mit Molekeln besetzt, in der Richtung der kurzen Axen folgen auf einen mit Molekeln besetzten Bauch zwei nicht besetzte Bäuche.

Würde sich diese Anordnung im Raume, also senkrecht zur Zeichnungsebene nach einem prismatischen Gitter fortsetzen, dann entstünden verhältnismäßig breite verticale Intermolekularkanäle, für deren Existenz beim Tridymit physikalisch keine Bestätigung vorliegt. Es ist infolgedessen wahrscheinlicher, daß beim Tridymit die Anordnung der Ringschwerpunkte nach einem rhomboëdrischen Gitter erfolgt. Liegen in einer horizontalen Schicht die Ringschwerpunkte der Fig. 5 entsprechend, dann liegen dieselben bei rhomboëdrischer Anordnung in der nächst höheren Schicht über den Punkten 2, in der noch höheren Schicht über 3, bei der folgenden wieder über 4.

Weitere Gründe sprachen dafür, daß in den abwechselnden Molekularschichten die dreigliedrige Gruppe in bezug auf die Lage der Molekularschwerpunkte jedesmal um  $180^\circ$  gedreht erscheint, so daß z. B. in der vierten Schicht die Anordnung durch die punktierten Ellipsen der Fig. 5 dargestellt ist<sup>1)</sup>. Mit Rücksicht auf den Sinn der Atombewegung besitzt auch die sechsgliedrige, sich auf die Schichten 1 und 4 verteilende Gruppe weder eine sechszählige verticale Deckaxe, noch eine zweizählige horizontale Deckaxe, noch eine horizontale verticale Spiegelebene, sondern nur eine dreizählige verticale Deckaxe (vgl. Fig. 6). Aber die Anordnung der Ringschwerpunkte ist unter der gemachten Voraussetzung spiegelbildlich in bezug auf drei verticale, den Umgrenzungslinien der Fig. 5 parallele Ebenen. Diese Umgrenzungslinien stellen somit ein hexagonales Prisma  $\{11\bar{2}0\}$  zweiter Art dar. Aber die homogene Masse des Tridymits kann wegen der kinetischen Eigenschaften des drei-

Fig. 6.



4) Modelle der von mir für Rutil, Quarz und Tridymit angenommenen Massenverteilung können von dem Diener G. Krapf des hiesigen Instituts bezogen werden.

gliederigen Ringes keine höhere Symmetrie besitzen als die der trigonal-pyramidalen Klasse (Ogdoëdrie). Die Tatsache, daß beim Tridymit die Pyramiden und Prismen zweiter Art nicht, wie die Ogdoëdrie bedingt, mit drei, sondern mit sechs Flächen um die Hauptaxe herum auftreten, ist nur dadurch möglich, daß zu der vorhin abgeleiteten Structur noch die Bildung von Ergänzungszwillingen nach einem dem Spinellgesetze entsprechenden Gesetze hinzukommt. Die Verwachsung kann in Form feiner Lamellen nach einer zur Zwillingsebene  $\{11\bar{2}0\}$  parallelen Fläche, oder nach einer zu dieser Ebene senkrechten Fläche  $\{0001\}$  oder  $\{10\bar{1}m\}$  oder  $\{n0n\bar{1}\}$  erfolgen. Infolgedessen wird die quasi homogene trigonale Masse des Tridymits ditrigonal-pyramidal (hemimorph-hemiëdrisch).

Dafür, daß der Tridymit tatsächlich nach der verticalen Axe hemimorph ist, spricht die Beobachtung von vom Rath<sup>1)</sup>.

Bei Abkühlung unter  $130^\circ$  verschwinden die Zwillingsgrenzen nach  $\{11\bar{2}0\}$  bis auf wenige, durch welche die nunmehr rhombische Substanz in drei bezüglich sechs verschieden orientierte Felder geteilt wird.

Bezüglich der Symmetrie der homogenen Masse und bezüglich der Zwillingbildung entspricht somit der Tridymit über  $130^\circ$  völlig dem Wurtzit.

Je drei einen dreigliederigen Ring umgebende Knotenpunkte  $\alpha, \beta, \gamma$  (vergl. Fig. 7) stehen zu den drei benachbarten Knotenpunkten  $\alpha', \beta', \gamma'$  einer oberhalb oder unterhalb liegenden Schicht beim Tridymit in einer merkwürdigen Beziehung: Setzen wir die Seite  $\alpha\beta = 1$ , so ist der senkrechte Abstand der beiden benachbarten Schichten beim Tridymit 0,8145, setzen wir  $\alpha'A$  (Fig. 4) gleich 1, dann ist jener Abstand 0,9494. Die Knotenpunkte  $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$  bilden deshalb mit großer Annäherung die Ecken eines regulären Oktaëders; bei diesem ist der letztere Wert, d. h. der senkrechte Abstand zweier paralleler Flächen, auf die entsprechende Einheit bezogen, 0,942.

In Fig. 8 stellen die vollen Punkte die Knotenpunkte in einer basischen Schicht dar, die kleinen Kreise die Knotenpunkte der tieferen Schicht. Die um je eine Ziffer 1 herum stehenden sechs Punkte bilden also

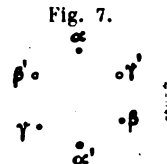
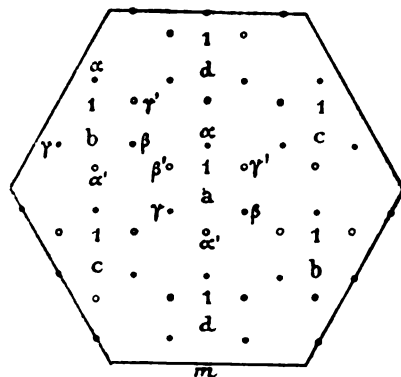


Fig. 8.



1) Vergl. diese Zeitschr. 84, 585.

jedesmal annähernd die Ecken eines regulären Oktaeders, oder was dasselbe bedeutet, die Mitten der sechs Flächen eines regulären Würfels. Das ganze System der Knotenpunkte stellt annähernd eine Durchdringung von regulären Raumgittern dar, deren Elementarparallelepiped einen Würfel mit je einem Punkte in den Ecken und in der Mitte jeder Würfelfläche bildet.

Die Schwingungsbäuche liegen auf der Mitte der annähernd regulären Oktaederkanten, also auch in der Mitte von Würfelkanten. Auch diese stellen ein System von gleicher Art dar, bei welchem aber im Gegensatz zu dem Systeme der Knotenpunkte nicht alle Punkte besetzt sind.

Der durch je sechs Knotenpunkte  $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$  umschriebene, annähernd oktaëdrische Raum unterscheidet sich nicht nur durch die geringe geometrische Differenz von einem wirklich regulären Raume, sondern vor allen Dingen auch dadurch, daß Massenpunkte  $A, B, C$  nur in einer der acht Flächen, in Fig. 8 z. B. nur in der Fläche  $\alpha, \beta, \gamma$  liegen.

Beim Tridymit kommen bekanntlich sehr häufig Drillinge nach dem »Tridymitgesetze« vor, bei welchen die Basisflächen der beiden äußeren Individuen unter  $70^{\circ} 36'$ , d. h. fast genau unter dem Oktaederwinkel  $70^{\circ} 32' 44''$  an einander stoßen. Sind  $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta', \gamma'$  Knotenpunkte einer Gruppe  $a$ , so decken sich die Knotenpunkte  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  einer zu  $a$  in Zwillingstellung stehenden Gruppe  $b_1$  mit den Knotenpunkten  $\beta, \gamma', \alpha'$  der zu  $a$  in paralleler Lage befindlichen Gruppe  $b$ . Legen sich an denselben Ring  $a$  drei andere  $b, c, d$ , welche in paralleler Stellung, um  $120^{\circ}$  von einander abstehend, das Molekül  $a$  umgeben, aus der parallelen Stellung in die Zwillingstellung zu  $a$  nach dem genannten Gesetze, dann stehen diese drei Gruppen zu einander nur annähernd in der gleichen Zwillingstellung wie zu  $a$ . Da aber keine der vier Gruppen vor den anderen einen Vorzug hat, so kann sich die geringe Differenz auf alle Neigungen gleichmäßig verteilen, so daß die Neigung der vier mit Massenpunkten bedeckten Ebenen zu einander genau dem Oktaederwinkel entspricht. Dieses aus vier Gruppen bestehende Gebilde hat nun nicht nur genau die geometrischen Dimensionen des regulären Systems, sondern je vier den Tetraederebenen entsprechende Flächen sind auch in bezug auf die Massenverteilung gleichwertig. Aus der trigonalen Anordnung der Fig. 8 geht daher die reguläre hervor, wenn die mit den gleichen Buchstaben  $a, b, c$ , oder  $d$  versehenen trigonalen Gruppen ihre trigonale Axe genau parallel zu je einer der vier Tetraëdernormalen richten. Wiederholt sich die erwähnte Ausgleichung derart, daß alle trigonalen Gruppen sich in der geschilderten Weise an einer viergliedrigen höheren Gruppierung beteiligen, dann liegen alle Knotenpunkte und alle Massen in vier Scharen oktaëdrischer Schichten, von welchen keine vor den drei anderen einen Vorzug besitzt. Aus dem trigonalen Tridymit wird der reguläre Christobalit.

Die Ausdehnung der Zwillingsbildung nach dem Tridymitgesetz auf sämtliche dreigliedrige Molekülgruppen bedingt somit den Übergang der trigonalen Form von  $\text{SiO}_2$  in die reguläre.

Das etwas seltenere Zwillingsgesetz des Tridymits: Zwillingssebene ist die hexagonale Pyramide  $\{30\bar{3}4\} \frac{1}{2}P$  nach der Aufstellung von vom Rath entspricht in regulärer Auffassung bis auf zwei Minuten einer Zwillingsbildung nach dem Ikositetraëder  $\{11\bar{2}\}^1$ . Bei trigonaler Auffassung dieses Ikositetraëders entspricht aber nur ein Teil der Flächen desselben der hexagonalen Pyramide  $\frac{1}{2}P$ ; ein anderer Teil der Flächen von  $\{11\bar{2}\}$  liefert das hexagonale Prisma  $\{11\bar{2}0\}$ . Bei der fast genau regulären Anordnung der Knotenpunkte beim Tridymit läßt daher die tatsächliche Beobachtung der Zwillinge nach der Pyramide  $\{30\bar{3}4\}$  auch die Existenz der Zwillinge nach  $\{11\bar{2}0\}$ , also die S. 254 aus anderen Gründen geforderte Existenz eines dem Spinellgesetze entsprechenden Zwillingsgesetzes erwarten.

Der Kürze halber möge das gewöhnliche Gesetz als »Tridymitgesetz«, das Gesetz: Zwillingssebene  $\{11\bar{2}0\}$  als das Spinellgesetz bezeichnet werden.

Bei Zwillingsbildung nach dem in dieser Weise definierten Spinellgesetze stehen die trigonalen Axen der in Zwillingsstellung befindlichen Individuen parallel. Meine Beobachtungen bei der erhitzten Zinkblende ergaben einen unzweifelhaften Zusammenhang zwischen der optischen Beschaffenheit und der Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetze und zwar derart, daß die Stärke der erzeugten Doppelbrechung und anscheinend auch die zeitliche Beständigkeit der Doppelbrechung mit der Lamellierung wächst. Die Parallelstellung der trigonalen Axen an der Zwillingsgrenze muß demnach auch die Parallelstellung der trigonalen Axen der benachbarten, nicht nach diesem Gesetze verzwilligten Molekülgruppen begünstigen, so daß in der Nähe der Zwillingsgrenze nach dem Spinellgesetze Zwillingsbildung nach dem Tridymitgesetz zurücktritt. Ist die Lamelle nach dem Spinellgesetze genügend schmal, so ist sie also einheitlich trigonal.

Die Ausdehnung der Zwillingsbildung nach dem Spinellgesetze auf dicht bei einander liegende Ebenen bedingt somit den Übergang der regulären Form von  $\text{ZnS}$  in die trigonale.

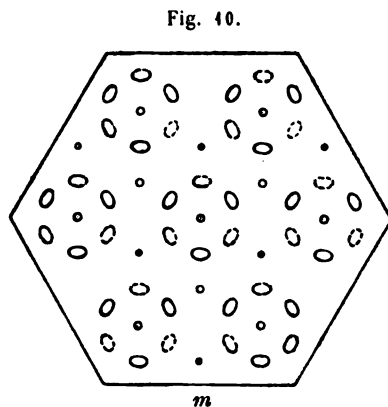
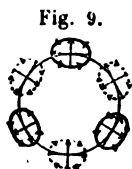
Vorherrschende Zwillingsbildung nach einem der beiden Gesetze schließt die Lagerung einzelner Massenteile nach dem anderen Gesetze natürlich nicht aus. Bei der Zinkblende, bei welcher die Moleküle überwiegend nach dem Tridymitgesetz verwachsen sein müssen, sind einzelne Massenteile nach dem Spinellgesetze verwachsen; beim Tridymit, dessen dreigliedrige Ringe im allgemeinen parallel, aber außerdem lamellar innig nach dem Spinellgesetze verwachsen sein müssen, sind einzelne Massenteile gegen einander nach dem Tridymitgesetz orientiert.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 34, 583.

Sind bei  $ZnS$  sämtliche trigonale Axen der dreigliedrigen Ringe parallel gestellt, so ist die Masse des Wurtzits stark doppelbrechend. Je mehr die Zwillingstellung nach dem Tridymitgesetz zunimmt, um so mehr nimmt die Stärke der Doppelbrechung ab.

Wie Christobalit und Tridymit, so hat auch die dritte Form von  $SiO_2$ , der Quarz, unter den Monosulfiden der zweiten Gruppe des periodischen Systems ein Analogon.

Der Cinnabarit gleicht in bezug auf Axenverhältnis und optisches Verhalten dem Quarz so sehr, daß man ersterem auch eine ähnliche Structur zuschreiben muß. Die Massenverteilung innerhalb einer basischen



Schicht wird durch Fig. 9 und 10 dargestellt. Das optische Verhalten wurde aus dieser Structur bereits früher abgeleitet<sup>1)</sup>.

#### Über die Spaltung der Monosulfide und Monoxyde der zweiten Gruppe.

Beim Wurtzit wird, wie schon erwähnt, Spaltung nach  $a$ ,  $m$  und  $c$  angegeben. Da nach  $c$  und  $m$  Zwillinglamellierung angenommen werden muß, so dürfte die Teilbarkeit nach diesen Flächen wohl auf diese zurückzuführen sein. Die Spaltung nach  $a$  entspricht, wie vorhin nachgewiesen wurde, der Spaltung des Sphalerits nach  $\{110\}$ .

Bei Greenockit und Zinkit werden gleichfalls Spaltungen nach  $c$  und  $m$  angegeben.

Bei den regulären Körpern ist die Verschiedenheit der Spaltbarkeit auffallend; es werden  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{111\}$  angegeben. Auch hier könnte die Teilbarkeit nach  $\{111\}$  auf lamellare Absonderung zurückzuführen sein. Beim  $MgO$ , mit dem Molekularvolumen 11,2, wird Spaltung nach  $\{100\}$  und  $\{111\}$  beim  $CaO$ , mit dem Molekularvolumen 11,8, Spaltung nach  $\{100\}$  und  $\{110\}$  angegeben. Lediglich auf Grund der Verschiedenheit der beobachteten Spaltbarkeit eine Verschiedenheit der Structur anzunehmen, halte ich nicht für berechtigt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 80, 325.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 89, 206.

Die Oxyde und Sulfide von *Sr* und *Ba* treten aber auch infolge ihres abweichenden Molekularvolums aus der Reihe der übrigen heraus. Ihnen muß deshalb auch eine, schon in den Atomen *Sr* und *Ba* begründete, abweichende Structur zukommen.

### Monoxyde und Monosulfide von *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Co*.

Nicht nur das Dioxyd von *Si*, sondern auch das Eisenmonosulfid steht den Monosulfiden und Monoxyden der zweiten Gruppe, wie anfangs erwähnt, krystallographisch sehr nahe. An das Eisenmonosulfid schließen sich aber auch noch andere Monoxyde und Monosulfide, nämlich die von *Mn* (55), *Fe* (55,9), *Ni* (58,7) und *Co* (59,0), an<sup>1)</sup>.

(Siehe die Zusammenstellung auf S. 256.)

Die Molekularvolumina der Monoxyde und der Monosulfide von *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Co* entsprechen, wie es auch nach den Atomgewichten zu erwarten ist, ungefähr den Werten der entsprechenden *Ca*-Verbindung.

Das Molekularvolumen von *AgJ*, 44,4, liegt wegen des hohen Molekulargewichtes ((*Ag* 107,9 + (*J*) 126,9 = 234,8) höher als das der übrigen genannten Verbindungen.

Die Existenz einer regulären Form von *FeS*, des Troilits, wird zwar zuweilen angezweifelt, dagegen ist diese künstlich dargestellt.

In isomorpher Mischung mit *NiS* kommt *FeS* als Pentlandit vor. Nach Penfield<sup>2)</sup> entspricht bei diesem »eine Teilbarkeit nach {111} nicht einer eigentlichen Spaltbarkeit, sondern einer Absonderung nach bestimmten Flächen«. Der Pentlandit zeigt somit wie alle bisher besprochenen Mineralien Lamellenstructur nach den zu den trigonalen Axen senkrechten Flächen. Da derselbe nur in körnigen Aggregaten ohne krystallographische Begrenzungsflächen vorkommt, so läßt sich freilich nicht nachweisen, ob derselbe, wie der Sphalerit, nach den trigonalen Axen hemimorph ist.

Pyrrhotin besitzt ebenfalls die ausgesprochene schalige Absonderung nach {0001}, außerdem aber noch eine Lamellenstructur nach Flächen, deren Schnittkanten mit {0001} sich unter 120° schneiden. Für die Annahme, daß der Pyrrhotin etwa wie der Tridymit bei gewöhnlicher Temperatur rhombisch sei, liegt keine Veranlassung vor. Die beim Pyrrhotin beobachteten Lamellenbündel entsprechen vielmehr völlig dem bei allen bisher beschriebenen trigonalen Formen nachweisbaren Aufbau aus ogdoëdrischen Individuen<sup>3)</sup>.

1) Die in Klammern stehenden Zahlen sind die Atomgewichte.

2) Diese Zeitschr. 25, 402.

3) Vergl. diese Zeitschr. 43, 520. Außer den an dieser Stelle von mir angeführten Autoren, deren Beobachtungen am Pyrrhotin entschieden gegen das rhombische System sprechen, sei auch noch namentlich auf die Beobachtungen von G. Seligmann (diese Zeitschr. 11, 345) verwiesen. »Es ist das Prisma also unzweifelhaft

Es sind dies:

	Trigonal.		Regulär.		Spaltfläche: {100}
	<i>g</i>	<i>V</i>	<i>g</i>	<i>V</i>	
<i>MnS</i>	—	—	Alabandin	3,95—4,04	24,8
<i>FeS</i>	Pyrrhotin	4,56—4,82	48,7	Troilit und künstlich	{100}
<i>NiS</i>	Millerit	5,26—5,30	47,0		
	Beyrichit	4,70	19,2		
<i>(FeNi)S</i>	—	—	$c_t = \frac{1}{2} \times 0,9724$	Pentlandit	4,946—5,006
				17,9	—
<i>MnO</i>	—	—	Manganosit	5,094	43,94
<i>NiO</i>	—	—	Bunsenit	6,80	44,0
<i>CoO</i>	—	—	künstlich	6,52	44,5
					—
Endlich schließt sich an:					
<i>AgJ</i>	Jodyrit	5,67	44,4	bei höherer Temperatur regulär.	
			$c_h = 0,8196$		



Der Millerit entfernt sich bezüglich seines Axenverhältnisses  $c_1 = 0,9724$  etwas weiter vom Wurtzit ( $c_1 = 0,9434$ ) und somit seine innere Structur auch weiter von der regulären. Dementsprechend gewinnen beim Millerit neben den Formen zweiter Art auch solche erster Art größere Bedeutung. Die letzteren treten beim Millerit ausschließlich nicht hexagonal, sondern nur trigonal auf. Im übrigen ist der Millerit und der ihm chemisch gleiche Beyrichit wie alle vorhergehenden Mineralien hemimorph nach der trigonalen Axe und zeigt lamellare Absonderung nach  $m$  und  $c^1$ ).

Eine reguläre Form von  $NiS$  ist nicht bekannt, wenn man nicht etwa den Millerit als regulär, und zwar als Paramorphose nach dem trigonalen Beyrichit betrachten will.

### Hämatit und Magnetit.

In einer gewissen, wenn auch entfernteren Beziehung zu den Monoxyden scheinen auch die beiden Oxyde  $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$  zu stehen.

Hämatit,  $Fe_2O_3$ , krystallisiert trigonal mit dem Axenwerte  $c_1 = 1,3654 = \frac{4}{3} \times 0,9403$ . Auch bei ihm herrschen häufig die hexagonalen Formen zweiter Art. Daß das Prisma  $m\{41\bar{2}0\}$  auch beim Hämatit nur durch Zwillingsbildung mit inniger Mischung der Individuen Symmetrieebene wird, geht wohl aus der Krystallform des Ilmenits hervor, bei welcher  $m$  nicht Symmetrieebene ist, während die Formenentwicklung bei beiden Mineralien fast identisch ist. Lamellare Absonderung nach  $c$  ist beim Hämatit ebenso nachgewiesen, wie bei den vorhin genannten Mineralien; eine lamellare Absonderung nach der zu  $m$  senkrechten Fläche  $\{10\bar{1}1\}$  kann gleichfalls mit einer entsprechenden Zwillingsbildung nach  $m$  im Zusammenhange stehen.

Magnetit,  $Fe_3O_4$ , zeigt zwar in der Regel regulär-holoëdrische Umgrenzung; die Existenz tadellos ausgebildeter Tetraëder deutet aber darauf hin, daß bei der homogenen Masse von  $Fe_3O_4$  die trigonale Axe ebenfalls hemimorph ist. Die ausgezeichnete Absonderung des Magnetits nach den zur trigonalen Axe senkrechten Flächen von  $\{444\}$  bringt dieses Mineral auch in dieser Hinsicht in Beziehung zu den früher besprochenen Körpern.

### Das magnetische Verhalten von Pyrrhotin, Hämatit und Magnetit.

Nach dem Thomsonschen Gesetze sollten Magnetit magnetisch isotrop, Hämatit, Ilmenit und Pyrrhotin magnetisch einaxig sein. In Wirklichkeit widerspricht aber die Beobachtung dieser Forderung. Daß diese Anomalie

als ein hexagonales anzusehen, denn die Differenzen gegen das theoretische Erfordernis fallen vollständig in die Grenzen der wahrscheinlichen Fehler.«

<sup>1)</sup> Vergl. Laspeyres, Beyrichit von der Grube Lammerichskaule. Diese Zeitschrift 20, 355.

nur dadurch zustande kommt, daß die Magnetisierung in der Ebene der Lamellen leichter vor sich geht, kann nach dem Vorhergehenden und nach meinen früheren<sup>1)</sup> Untersuchungen nicht in Zweifel stehen.

### Antimonit und Valentinit.

Das Verhalten der regulären Form von  $Sb_2O_3$ , des Senarmontits, ist dem der Zinkblende ähnlich. Auch bei dem Senarmontit sind der optisch isotropen Substanz häufig doppeltbrechende Lamellen nach {111} eingelagert. Auch die Teilung oktaëdrischer Präparate in drei bezüglich sechs Felder läßt sich ungezwungen auf eine Lamellierung nach den drei bezüglich sechs Oktaëderflächen, welche die Randflächen bilden, zurückführen. Wie bei der Zinkblende erfolgt die Auslöschung parallel und senkrecht zu den Lamellengrenzen. Von besonderem Interesse sind in dieser Hinsicht die gesetzmäßigen Verwachsungen von Senarmontit und der doppeltbrechenden Substanz, welche von J. Weber beschrieben werden. Im Unterschiede zum Wurtzit ist jedoch die doppeltbrechende Substanz bei  $Sb_2O_3$  nicht optisch einaxig, sondern zweiachsig. Daß sie aber mit Valentinit identisch sei, halte ich deshalb nicht für wahrscheinlich, weil die der Oktaëdernormalen parallele Axe der doppeltbrechenden mit Senarmontit verwachsenen Substanz, wenn auch nicht genau, so doch annähernd eine dreizählige Deckaxe sein müßte. Übrigens hält Mallard die fragliche Substanz für triklin, Grosse-Bohle für monoklin.

### Beziehung zwischen Krystallstruktur und Atomgewicht.

Die vorhergehende Untersuchung führt zu dem Resultate, daß die homogene Masse der sämtlichen vorher beschriebenen Körper eine ähnliche Structur besitzen müsse. Kann auch infolge der Verschiedenheit des Molekularvolumens an eine die ganze Reihe umfassende Isomorphie nicht gedacht werden, so beweist doch gerade der der Reihe der Atomgewichte folgende Verlauf der Reihe der Molekularvolumina die Ähnlichkeit der Structur.

Meine Untersuchung über die Dioxyde der vierten Gruppe der Elemente<sup>2)</sup> ergab, daß die trigonale Form um so mehr bevorzugt wird, je näher das Verhältnis  $L_x = \frac{nA_o}{A_x}$ , wobei  $A_o$  das Atomgewicht des Sauerstoffes und  $A_x$  das irgend eines Elementes der genannten Gruppe und  $n$  dessen Ordnungszahl ist, einem einfachen Multiplum von  $\lg 30^\circ = 0,57735$  kommt.

1) Diese Zeitschr. 36, 402; 42, 514 und 48, 520.

2) Diese Zeitschr. 42, 448.

Wird die Reihe der Ordnungszahlen mit  $Si$  begonnen, so entspricht  $L_x$  ungefähr dem Werte der tetragonalen Hauptaxe obiger Dioxyde.

Bei  $SiO_2$ , bei welchem trigonale Formen allein herrschend sind, ist dieses Verhältnis  $\frac{16}{28,4} = 0,5634$  dem Werte  $\text{tg } 30^\circ$  näher als bei allen anderen Dioxyden dieser Gruppe.

Erhält die Reihe der Elemente, welcher das  $Si$  angehört, die Ordnungszahl 4, dann erhält die Reihe, welcher das  $Ti$ , sowie  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$  angehören, die Ordnungszahl 2.

Das Verhältnis  $L_x = \frac{2A_0}{A_x}$  hat demnach für

$Mn$	den Wert	0,5818,
$Fe$	- -	0,5724,
$Ni$	- -	0,5452,
$Co$	- -	0,5424.

Am meisten nähert also  $L_x$  beim Eisen sich dem Werte  $\text{tg } 30^\circ$ . Das Atomgewicht von  $S$ ,  $A_s = 32,06$ , ist fast genau das Doppelte von  $A_0 = 16$ , und deshalb steht auch der einfache Wert  $\frac{A_s}{A_x}$  dem Werte  $\text{tg } 30^\circ$  sehr nahe.

Da das Molekül  $SiO_2$  aus drei Molekülen besteht, so liegt die Vermutung nahe, daß die von ihm ausgehenden Wellenzüge nach drei auf einander senkrechten Richtungen ausstrahlen, so daß das von den Knotenpunkten der stehenden Wellen gebildete elementare Raumgitter tetragonale Symmetrie besitze, und daß das Verhältnis der Abstände der Knotenpunkte dieses Gitters 1 : 0,563 sei. Das Molekül  $FeS$  besitzt jedoch nur zwei Moleküle. Aber die von jedem Atome ausgehenden Wellen breiten sich zunächst nach allen Raumesrichtungen aus, und für die Krystalstruktur maßgebende Wellenzüge können nach allen denjenigen Raumesrichtungen zustande kommen, nach welchen Resonanz eintritt. Infolgedessen können die Knotenpunkte, welche zu den Wellen des zweiatomigen  $FeS$  gehören, die gleiche Anordnung besitzen, wie die zu den Wellen des dreiatomigen  $SiO_2$  gehörigen Knotenpunkte.

Ähnliches gilt bezüglich der Oxyde  $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$ .

Da sowohl für die trigonalen, als auch für die regulären Krystalle die Existenz einer dreizähligen bezüglich von vier dreizähligen Axen charakteristisch ist, so ist nunmehr zu untersuchen, ob auch für die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems das besprochene Verhältnis der Atomgewichte besteht.

Erhält wieder wie vorhin die Reihe, welcher  $Si$  und  $Mg$  angehören, die Ordnungszahl  $n = 4$ , dann wird

für	$L_x$	annähernd
<i>Mg</i>	0,658	$\frac{2}{3} = 0,666..$
<i>Ca</i>	0,798	$\frac{4}{5} = 0,800$
<i>Zn</i>	0,734	$\frac{3}{4} = 0,750$
<i>Sr</i>	0,734	$\frac{3}{4} = 0,750$
<i>Cd</i>	0,744	$\frac{3}{4} = 0,750$
<i>Ba</i>	0,699	$\frac{3}{4} = 0,750$ ( $\frac{7}{10} = 0,700$ )
<i>Hg</i>	0,720	$\frac{3}{4} = 0,750$

Es sind demnach auch für die Elemente der zweiten Gruppe die Schwankungen des Wertes  $L_x = \frac{n A_o}{A_x}$  von derselben Größenordnung wie bei den Elementen der vierten Gruppe, jedoch nähert sich keine der Größen  $L_x$  dem Werte  $\operatorname{tg} 30^\circ = 0,577$ . Bis zu einem gewissen Grade nähern sich aber die Größen  $L_x$  einfachen Zahlenverhältnissen  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{4}{5}$ , und zwar die zuerst stehenden ziemlich gut, die den höheren Atomgewichten entsprechenden Zahlen freilich schlechter.

Auch das Atomverhältnis  $\frac{A_{Ag}}{A_J} = \frac{6,00}{7,05}$  nähert sich ziemlich genau einem einfachen Zahlenverhältnisse. Endlich hat für *As*, *Sb* und *Bi*  $L_x$  die Werte 0,625, 0,666, 0,690, also annähernd den Wert  $\frac{2}{3}$ .

Infolge der annähernden Übereinstimmung der Größe  $L_x$  mit der Länge der Hauptaxe der tetragonalen Dioxyde der vierten Gruppe habe ich dieselbe dort als »Atomlänge« bezeichnet, und ihre Bedeutung durch folgendes Bild zu erläutern versucht: Ein chemisches Atom bestehe aus einer Anzahl von Unteratomen, jedes Unteratom aus einer Anzahl von Uratomen. Hat das Unteratom von *Si*  $x$  Uratome, so bestehe das des *Ti* aus  $2x$  usw., das des *Pb* aus  $9x$  Uratomen. Die Anzahl der Unteratome sei bei den Atomen derselben Gruppe verschieden und mit dieser proportional sei die von den Atomen ausgehende Schwingungszahl.

Wird die von *O* ausgehende Wellenlänge gleich 4 gesetzt, dann ist die von dem Atome  $x$  ausgehende Wellenlänge  $L_x = \frac{n A_o}{A_x}$ . Bildet sich infolge der von den verschiedenen Molekülen ausgehenden Wellen ein stehendes Wellensystem, so müssen die Abstände der Schwingungsbäuche den Werten  $L_x$  proportional sein<sup>1)</sup>.

Setzen wir voraus, daß von den beiden Atomen eines Moleküls Wellen ausgehen, deren Längen sich etwa verhalten wie  $\frac{3}{4} : 4 = 3 : 4$ , so verhalten sich diese Schwingungen wie die eines Grundtones zur Quart, und beide können sich nach der gleichen Richtung derart fortpflanzen, daß bei einem stehenden Wellensysteme jedesmal der vierte Knotenpunkt der kürzeren

1) Genauerer siehe diese Zeitschr. 42, 466.

Welle mit dem dritten der längeren Welle zusammenfällt. Jeder dritte Knotenpunkt der längeren Welle ist dann ein Ruhepunkt für das ganze System. Man kann sich demnach vorstellen, daß nur ein einziges Wellensystem von der dreifachen Länge der größten Welle von den Molekülen ausgehe, so daß dann jeder Knotenpunkt jener Welle gleichzeitig Knotenpunkt der beiden Componenten sei.

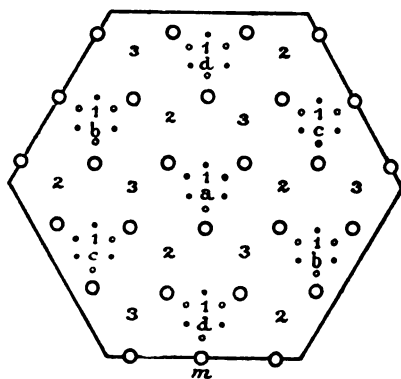
Seien in Fig. 14 die größeren Kreise chemische Moleküle, welche annähernd gleich lange Wellen aussenden; die Höhenlinien der von diesen Molekülen gebildeten größeren gleichseitigen Dreiecke seien  $\frac{1}{2}\lambda$ , dann liegen auf allen Mittelpunkten der Dreiecksseiten Knotenpunkte eines stehenden Wellensystems, welche in Fig. 14 mit kleinen vollen Punkten angedeutet sind. Bei genau gleicher,

(oder bei genau in einem einfachen Verhältnisse stehenden) Länge aller von den Molekülen ausgehenden Wellen müßte sich zu den drei in den Eckpunkten eines größeren Dreiecks befindlichen Molekülen noch je ein viertes gesellen, welches mit den drei anderen die Ecken eines regulären Tetraëders bestimmt. In der Mitte jeder der sechs Kanten dieses Tetraëders liegt dann je ein Knotenpunkt. Die Ecken eines regulären Tetraëders können auch als Ecken eines regulären Würfels gedeutet werden, und die Knotenpunkte bilden die Mitten der sechs Flächen dieses Würfels, also die Ecken eines regulären Oktaëders. In Fig. 14 liegen drei dieser Knotenpunkte (mit vollen kleinen Punkten angedeutet) mit drei Molekülen in derselben Ebene 1, der Ebene der Zeichnung; die drei anderen, durch kleine offene Punkte dargestellt, in der zu jener parallelen, höher gelegenen Ebene 2; in der Ebene 3 liegt der vierte Eckpunkt des Tetraëders und in der Ebene 4 liegen Moleküle und Knotenpunkte wieder genau so wie in Ebene 1. Die Abstände zwischen diesen Ebenen sind gleich.

In den mit 2 bezeichneten Feldern der Fig. 14 mögen sich die der Zeichnungsebene parallelen Flächen der Tetraeder in der Ebene 2 befinden, in den mit 3 bezeichneten Feldern in der Ebene 3; dann bilden die Schwerpunkte der Tetraeder ein rhomboedrisches Gitter, in bezug auf welches die zur Zeichnungsebene senkrechte Randfläche  $m$  das Prisma zweiter Art (4420) bildet.

Die von den Molekülen ausgehenden Schwingungen stehen nun aber tatsächlich nicht genau in einem einfachen Zahlenverhältnisse. Nehmen wir

Fig. 14.



an, in der Ebene der Zeichnung seien die Abstände so, daß sie den von  $O$  (bezüglich  $S$ ) ausgehenden Schwingungen genau entsprechen, während die Abstände in den drei zu der Zeichnung schief stehenden Ebenen den von dem Metalle ausgehenden Wellen genau entsprächen. Dann bilden die vier Eckpunkte nur annähernd die Ecken eines Tetraëders, die Anordnung ist dann nur trigonal. Nehmen aber die vier Eckpunkte eine derartige Ausgleichung vor, daß keine der vier Flächen sich mehr von den drei anderen unterscheidet, dann ist die Anordnung regulär.

Die Lage der Knotenpunkte entspricht bei dieser Anordnung genau derjenigen, wie sie für  $SiO_2$  angenommen wurde, nicht aber die der Massenzentren. Wie die Struktur von  $SiO_2$  müßte auch die von  $FeS$  beschaffen sein, während die vorher abgeleitete tetraëdrische Struktur vielleicht dem  $ZnS$  zukommt; jedoch ist diese keineswegs die einzige, unter der Voraussetzung des einfachen Atomgewichtsverhältnisses mögliche Struktur, so daß z. B. für  $BaS$  und  $SrS$  eine zwar mit der vorigen ähnliche, aber nicht genau übereinstimmende Form angenommen werden kann.

Die vorstehend entwickelte kinetische Hypothese halte ich im Einzelnen keineswegs für völlig einwandfrei. Den Umstand, daß die Annäherung der Atomgewichte an ein einfaches Verhältnis, namentlich bei den Elementen mit höherem Atomgewichte nicht besonders groß ist, halte ich für weniger bedenklich; dagegen sehe ich keinen Grund, weshalb die Ordnungszahl  $n$  nicht bei der Reihe des  $H$  oder des  $Li$ , sondern erst bei der Reihe des  $Na$  mit dem Werte 1 beginnt. Sehen wir jedoch von diesen, vielleicht später sich einmal aufklärenden Mängeln ab, dann läßt sich die Hypothese zur Beantwortung mancher wichtigen Fragen verwenden<sup>1)</sup>. Es ist eine auffallende Erscheinung, daß diejenigen Elemente, deren Atomgewicht sich am meisten dem Verhältnisse  $\frac{nA_0}{\lg 30^0}$  nähert oder zu dem Atomgewichte des  $O$  in einem einfachen Zahlenverhältnisse steht, in der Natur am meisten verbreitet sind. Von den letzten mögen erwähnt werden  $Mg$  mit  $3,04 : 2$ ,  $S$  mit  $2,03 : 1$ ,  $Ca$  mit  $5,04 : 2$ ,  $Ti$  mit  $3,006 : 1$  usw. Erhält die Reihe des  $Li$  die Ordnungszahl  $\frac{1}{2}$ , dann hat der Wert  $\frac{nA_0}{\lg 30^0}$  die auf S. 268 angegebenen Werte.

Den drei ersten Werten nähern sich hiernach gerade die in der Natur am verbreitetsten Elemente.

Dem Werte 110,8 nähert sich zwar das Atomgewicht des  $Cd$  mit 112,4, aber für  $Cd$  ist  $n = 5$ ; ebenso dem Werte 138,5 das  $La$  mit 138,9 aber mit  $n = 6$ , endlich dem Werte 194,0 das  $Pt$  mit 194,8 aber mit  $n = 8$ .

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 42, 466.

$n$	$\frac{nA_o}{\lg 300}$	Benachbarte Elemente:	$A_x$
$\frac{1}{2}$	13,855	<i>C</i>	12
		<i>N</i>	14,04
1	27,711	<i>Al</i>	27,1
		<i>Si</i>	28,4
2	55,422	<i>Mn</i>	55,0
		<i>Fe</i>	55,9
3	83,133	—	—
4	110,844	—	—
5	138,555	—	—
6	166,266	—	—
7	193,977	—	—
8	211,688	—	—
9	249,399	—	—
10	279,110	—	—

Es hat den Anschein, als ob die in den beiden Fällen ermöglichte vollkommenere Resonanz die Verbindungen der betreffenden Atome mit *O* bezüglich *S* und dadurch vielleicht auch die betreffenden Elemente selbst vor einer allmählichen Zertrümmerung besser schütze.

---

# XIX. Neues Mikroskopmodell Ia für mineralogische und petrographische Studien.

(Mitteilung aus der R. Fuessschen Werkstätte in Steglitz bei Berlin.)

Von

C. Leiss.

(Mit 3 Textfiguren.)

---

Dieses neuere Modell unterscheidet sich von den bisher meist gebräuchlichen mineralogischen Mikroskopen hauptsächlich durch seinen Beleuchtungsapparat und seine polarisierende Vorrichtung. Bekanntlich erfüllen unter den im Gebrauche befindlichen Mikroskopen nur die allerwenigsten die Bedingung, daß die freie Öffnung des Polarisators den Aperturen der Condensor- und Objectivsysteme entspricht. Als am unvollkommensten sind jene Beleuchtungsapparate zu betrachten, bei denen unter einem großen Abbeschen Condensor von 1,2 bis 1,4 numerischer Apertur ein kleines Nicolsches Prisma von etwa 12 mm Öffnung, wie man das häufig zu sehen Gelegenheit hat, angebracht ist. Wie Verfasser bei der Beschreibung des Fuessschen Mikroskopmodelles IIIb (N. Jahrb. f. Min. usw. 1897, 2, 88) bereits hervorgehoben hat, läßt sich die vollkommenste Auswertung eines Condensorsystemes von hoher numerischer Apertur bei möglichst großem Objectabstande ohne sonderliche Kosten am einfachsten durch einen Glasplattensatz erreichen. Diesem aber haftet der Nachteil an, daß sowohl die Lichtstärke des Mikroskopes eine geringere, als auch die Polarisation eine unvollkommenere ist, wie bei Anwendung eines Nicols. Das erste seiner Zeit angefertigte Mikroskop IIIb war mit einem großen Nicolschen Prisma Ahrensscher Construction versehen, es wurde aber wegen des hohen Preises schließlich doch zu dem wesentlich billigeren Glasplattensatze übergegangen. Ein Ahrenssches Prisma ist bekanntlich eigentlich weiter nichts, als zwei neben einander gekittete Prismen Glan-Thomsonscher Construction, nur mit dem Unterschiede, daß man das Prisma nicht aus vier,



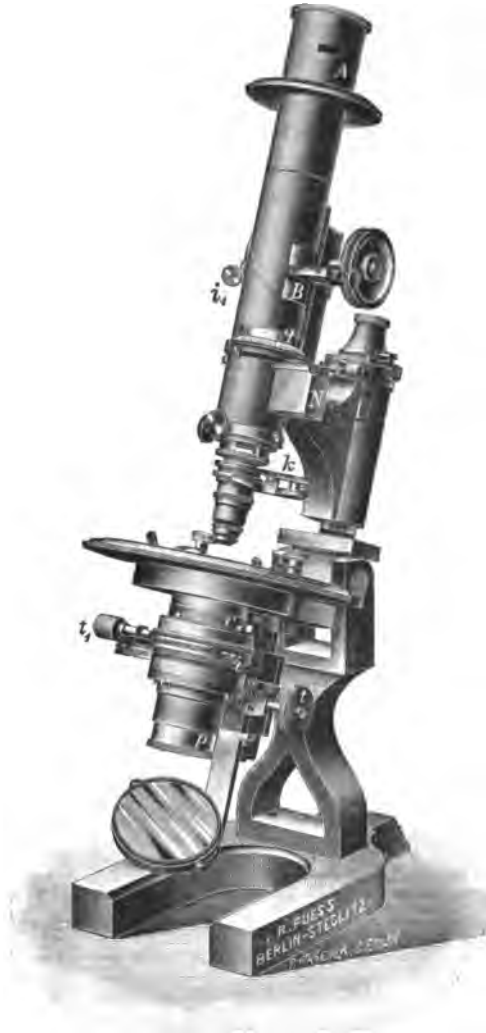
sondern aus drei Teilen herstellt. Abgesehen von der Schwierigkeit der Herstellung eines derartigen Prismas verbraucht ein solches verhältnismäßig sehr viel Kalkspatmaterial, und ein Prisma, das die vollständige Ausnutzung eines großen Abbeschen Beleuchtungsapparates gewährleistet, repräsentiert einen Wert von wenigstens 250 bis 300 Mark.

Die Vorteile eines voll ausnutzbaren Abbeschen Beleuchtungsapparates sind aber in vielen Fällen auch bei einem mineralogischen Mikroskope so groß, daß doch häufiger solche Mikroskope verlangt wurden und die Firma Fuess sich dieserhalb veranlaßt sah, noch eine vollkommenere Ausführungsform wie die des Mikroskopes IIIb in dem neuen Modelle Ia zur Wahl zu stellen.

Die besonderen Vorteile des großen Beleuchtungsapparates in Verbindung mit dem großen Polarisator sind: a) höhere Lichtstärke, b) größerer Objectabstand, c) Fortfall der Condensorausschaltung für convergentes Licht. Die übliche Aus- und Einschaltung des Linsensatzes für convergentes Licht ist also völlig entbehrlich, denn

man kann nunmehr vom schwächsten Objective (z. B. Nr. 0) zum stärksten Objective (Öl-Immersion) übergehen, ohne in den meisten Fällen überhaupt am Condensor etwas stellen oder ändern zu müssen. Weniger convergentes oder „praktisch genommen“ »paralleles Licht« für die Beobachtung mit schwachen Objectiven erhält man aber auch in sehr bequemer Weise,

Fig. 4.



wenn man die große Irisblende (Knöpfchen  $i$  in Fig. 4) entsprechend einschnürt oder den ganzen Beleuchtungsapparat mit seinem Triebwerke  $t$  senkt. Endlich kann man auch den Condensor ganz aus seiner Röhre herausnehmen, was sich leicht und rasch bewerkstelligen läßt, nachdem man den gesamten unteren Teil des Beleuchtungsapparates um sein Scharnier bei Seite geschlagen hat. Jedenfalls läßt sich die Beleuchtung des Objectes in viel vollkommenerem und weitergehendem Maße bei diesem Beleuchtungsapparate bewerkstelligen, als bei den meist gebräuchlichsten kleinen Beleuchtungsvorrichtungen. Für feinere Strukturuntersuchungen usw. kommt z. B. die durch das Triebwerk  $t$  auch seitwärts bewegliche Irisblende (für schiefe Beleuchtung) sehr zu statten.

Der Tubus dieses neuen Modelles ist für die Verwendung von Ocularen mit extra großem Sehfeld, wie bei IIIa, IIIb und Va, eingerichtet. Der ausschaltbare Innennicol  $N$  ist um  $90^\circ$  drehbar; die Drehungen können an dem in Grade geteilten Quadranten  $q$  gemessen werden. Unter der Bertrand'schen Linse ist eine Irisblende ( $i$ ) angebracht.

Der drehbare Objecttisch ist bei diesem Mikroskope extra groß, sein Durchmesser beträgt 43 cm. Eingeteilt ist der Tisch in Grade und zwei Nonien geben fünf Minuten an. An Stelle des gewöhnlichen Tisches kann das Mikroskop auch mit einem Kreuzschlittentische versehen werden. Dieser ist dann in den drehbaren Tisch vollständig eingelassen, so daß der Bewegungsmechanismus ganz verdeckt und eine große ebene Fläche für das Auflegen der Präparate und kleinen Apparate erhalten ist. Beide Bewegungen des Kreuzschlittentisches können an Millimeterscalen abgelesen werden; die Trommeln der Mikrometerschrauben geben das 0,04 mm-Intervall an.

Im Anschlusse an vorstehende Mitteilung sei auch noch einiger kleinerer Einrichtungen Erwähnung getan, die sich seiner Zeit Herr Professor Klein zum Gebrauche an vorbeschriebenem Mikroskope herstellen ließ.

Fig. 2.



a) Vorrichtung zur Beobachtung der Airyschen Spiralen an einer Quarzplatte (Fig. 2). Diese Vorrichtung wird an Stelle des Objectives gebraucht; sie besteht aus einer dünnen Spiegelglasplatte — dem Polarisator — und einer Linse für convergentes Licht. Die Quarzplatte, welche der Vorrichtung bis auf ca. 5—10 mm genähert wird, wird auf einen kleinen Spiegel gelegt. Die Beobachtung kann sowohl nach der Lasaulx'schen Methode (ohne Ocular), als nach der Bertrand'schen Methode (Ocular und Bertrandlinse) geschehen. Der analysierende Nicol kann eingeschaltet oder über dem Tubus angebracht sein.

b) Vorrichtung zur Beobachtung der Airyschen Spiralen an zwei-axigen Krystallen (Fig. 3). Dieselbe setzt sich zusammen aus a) einer

besonderen mit *B* bezeichneten Hilfslinse (Bertrandsche Linse), welche in Verbindung mit dem Ocular Nr. 2 ein auf Unendlich accommodiertes schwach vergrößerndes Fernrohr ergibt; b) einer polarisierenden Vorrichtung *P*, analog der in Fig. 2 dargestellten (jedoch ohne die Linse), welche in die Objectivzange eingeklemmt wird; c) einer sogenannten Steinheillupe *L* in Fassung, welche an Stelle des eigentlichen Condensors von unten in den Beleuchtungsapparat eingesteckt wird. Die Steinheillupe ist etwa um den Betrag ihrer Brennweite von dem Objectische (also auch von der zu beobachtenden Krystallplatte entfernt) und unter der Steinheillupe, ebenfalls im Focus von *L*, befindet sich ein kleiner belegter Spiegel *Sp*. Die Reihenfolge der Gesamtanordnung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt: Ocular Nr. 2, Hilfslinse *B*, Innennicol *N*, polarisierende Vorrichtung *P*, zweiaxige Krystallplatte *K*, Steinheillupe *L*, Spiegel *Sp*.

c) **Vorrichtung zur Messung der Circularpolarisation.** Hierzu dient ein kleines auf Unendlich eingestelltes Fernrohr, welches anstatt des Oculares in den Tubus eingehängt wird. Die Fassung des gebräuchlichen aufsetzbaren Analysators ist für exactere Messungen mit einem größeren Teilkreise versehen und statt der üblichen Indexmarke ist auf dem Tubussteller ein Fünfminuten-Nonius angebracht. Die Reihenfolge der Anordnung ist: Aufsetzbarer Analysator, Fernrohr, Krystallplatte auf dem Objectische, Polarisator.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß dieses Mikroskopmodell mit seinem großen Abbeschen Beleuchtungsapparate auch die Möglichkeit bietet, in bequemster Weise einen der neuen »Spiegelcondensoren zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen« anzubringen bzw. nachzuliefern.



## XX. Auszüge.

---

**1. H. Preiswerk (in Basel): Anhydritkrystalle aus dem Simplontunnel**  
(N. Jahrb. f. Min. usw. 1905, 1, 33—43).

Fundstellen in zwei Regionen: I. Bei ca. 7500 m (Traverse 39) vom Nordportal bei Brieg aus enthält der zweiglimmerige Gneiß Lagen von Quarz, grobblättrigem Biotit und Muscovit, grobspätigem Dolomit und violettem Anhydrit. Eine durchgehende Kluft hat große, lose Anhydritkrystalle geliefert. II. Viele, reichere Fundstellen ca. 9400—9600 m ab Nordportal. Das Gestein ist der Hauptsache nach ein körniger Dolomit mit Lagen von Glimmer und Anhydrit. Anhydritkrystalle treten in Drusen quarzreicher Knollen, namentlich aber auf Klüften des Anhydritgesteines auf.

Die Angaben beziehen sich auf Hessenbergs Aufstellung, mit dem Unterschiede, daß die  $a$ -Axe auf den Beschauer zugekehrt, die  $b$ -Axe quer gestellt ist (gleich der Aufstellung von Dana (1894) und Vater, diese Zeitschr. 1885, 10, 390). Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{103\}$ , sowie nur mit dem Anlegegoniometer annähernd bestimmbar:  $\{203\}$ ,  $\{304\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{403\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{301\}$ ,  $\{701\}$ .

Typus I: Reiche Formenentwicklung der makrodomatischen Zone, häufig nach der  $b$ -Axe verlängert, nach der auch eine stark hervortretende Riefung verläuft. Krystalle dieses Typus umschließen violette Kernkrystalle, deren Farbe beim Erhitzen vollkommen unter prachtvoller Pyrophosphoreszenz verschwindet. An den oberen und unteren Makrodomenkannten entstehen gelegentlich durch intensives Kantenwachstum papierdünne leisten- und fadenförmige Fortsätze in der Richtung der  $c$ -Axe.

Typus II ist tafelförmig nach  $\{100\}$ , welche Fläche hier ohne Riefung ist. Seitliche Begrenzung durch  $\{010\}$ , oben und unten eine hahnenkammartige, wiederholte Combination von  $\{001\}$  und  $\{010\}$ .  $\{103\}$  als Abstumpfung. Violette Kernkrystalle als pinakoidal begrenzte Einschlüsse.

Typus III ist nach  $\{010\}$  tafelförmig. Weitere Flächen:  $\{001\}$ ,  $\{203\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{403\}$ ,  $\{701\}$ . Häufige Berührungs- und Durchwachsungszwillinge nach  $\{101\}$ . Krystalle bis 7 cm lang, pfeilförmig zugespitzt durch  $\{403\}$  und  $\{701\}$ .

Physikalische Eigenschaften: Optische Axenebene (010), bei der gewählten Aufstellung  $a : b : c = 0,8932 : 1 : 1,0008$ ;  $a = c$ ;  $b = b$ ;  $c = a$ . Die schlechteste Spaltbarkeit nach (100) ist bei den Simplonkrystallen am besten in lamellar treppenförmig aufgebauten Flächen erkennbar. Ebene bester Spaltbarkeit ist (001), geringerer Spaltbarkeit aber (010). Gleitfähigkeit nach (001)

wie auch nach (010). Der verschiedene Charakter der Spaltflächen tritt sehr schön in den Ätzfiguren zutage, die mit concentrirter kochender Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- oder Salzsäure erhalten wurden.

Die erhaltenen Ätzfiguren sind auf (010) zumeist am charakteristischsten. Schwefelsäure bringt auf dieser Fläche Sechsecke hervor, deren eine Seite parallel (001) liegt. Salpetersäure ruft rechteckige Figuren nach (001) und (100) hervor, bei denen die Seite parallel (100) hier und da gerundet ist; diese Rundung führt bei stärkerer Ätzung zu spindelartigen Figuren. Phosphorsäure liefert viereckige, seltener sechseckige Figuren, Salzsäure große, wohlbegrenzte Sechsecke mit Seitenkanten parallel (001) und (101).

Ref.: Er. Kaiser.

**2. J. Martini** (in Kiel): Beiträge zur Kenntnis des Quarzes (N. Jahrb. f. Min. usw. 1905, 2, 43—78).

Krystalle von Quarz mit vielen schönen und großen natürlichen Ätzfiguren wurden untersucht zur Feststellung etwaiger neuer Formen, der Lage der natürlichen und künstlichen Ätzfiguren gegenüber dem optischen Verhalten und zur Untersuchung des Verhältnisses der Pyroelektricität zu der Art der Verwachsung. Die Ätzung erfolgte mit dreiprocentiger Flußsäure in 24stündiger Einwirkung. Zur Untersuchung auf Pyroelektricität wurden die Krystalle auf  $40^{\circ}$ — $50^{\circ}$  erhitzt, zur Entfernung oberflächlicher Elektrizität durch die Flamme einer Spirituslampe gezogen, und darauf sofort oder nach Verlauf einiger Minuten mit dem Schwefel-Mennige-Pulver mittels einer gewöhnlichen Insektenspritze bestäubt.

Abbildungen etlicher Zwillingskrystalle im parallelen polarisierten Lichte bei gekreuzten Nicols sind der Arbeit beigegeben.

Vier Krystalle von Goyaz in Brasilien, nur an einem Ende ausgebildet, wasserklar, 10—15 cm lang, unten ca. 4 cm dick, zeigen  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{01\bar{1}1\}$  (beide ungleichmäßig ausgedehnt),  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{011.\bar{1}\bar{1}.1\}$  groß,  $\{07\bar{7}1\}$  nicht sicher bestimmbar,  $\{10\bar{1}0\}$ . Die steilen Rhomboëderflächen sind vollständig mit unzähligen natürlichen Ätzfiguren bedeckt, die zum Teil 5 mm lang und 2—3 mm breit sind. Genauere Messung der Ätzfiguren war nicht möglich. Die Ätzfiguren sind in eine Spitze ausgezogen, der Gestalt, daß die Längsrichtung der Figuren mit der Kante von  $\{01\bar{1}1\}:\{07\bar{7}1\}$  einen Winkel von ungefähr  $30^{\circ}$  bildet, die Spitze nach oben gerichtet. Nach der optischen Untersuchung liegt nun Rechtsdrehung da vor, wo diese Längsaxe der Ätzfiguren von unten links nach oben rechts gerichtet ist, und Linksdrehung dann, wenn die Ätzfiguren entgegengesetzt gelagert sind, d. h. von unten rechts nach oben links (gleichlautende Beobachtung von R. Brauns 1903).

Zwei Krystalle von Congonhas do Campo, Minas Geraes (4—5 cm lang, 1,5 cm dick, wasserklar), zeigen  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{01\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{13\bar{4}1\}$ , von denen namentlich die letztere negative Trapezfläche von besonderer Bedeutung ist, da sonst negative Trapezoëder für sich ohne positive noch nicht beobachtet worden sind. Ein ca. 25 cm langer, 10 cm dicker Krystall von Goyaz in Brasilien (aus dem Gießener mineralogischen Institute) zeigt  $\{10\bar{1}0\}$  mit einer besonders groß ausgebildeten Fläche  $\{10\bar{1}1\}$ , unter der die steile Rhomboëderfläche  $\{11.0.\bar{1}\bar{1}.2\}$  und eine ebenfalls sehr steile Trapezfläche, auf der sechs große (4—6 mm lange, ca. 2 mm breite) und schöne natürliche Ätzfiguren vorhanden sind. Die Lage der Ätzfiguren deutet auf Linksquarz, was durch die optische Untersuchung bestätigt wurde. Ein anderer Krystall derselben Herkunft (jetzt in Kiel) erwies sich als Rechtsquarz. Ein weiterer Krystall, eben-

falls von Goyaz, zeigte eine innere Schichtung durch milchigweiße dünne Lagen, parallel den Rhomboëderflächen, anscheinend durch Luftbläschen gebildet. Die von diesem Krystalle abgeschnittenen Platten zeigten eine außerordentlich complicierte Zwillingsverwachsung rechts- und linksdrehender Teile, wobei aber die verschiedenen über einander abgeschnittenen Platten sich sehr verschieden verhalten.

Brasilianische Citrine (von N. Molter in Idar bezogen) zeigen neben den Flächen, die auch die anderen Quarze zeigen, gleichzeitig rechte und linke Trapezoëder, die aber alle, wie die Rhombenflächen, matt sind. Von 27 Krystallen zeigten 25 Ätzfiguren auf den spitzen Rhomboëdern. Der innere Bau ist einfacher wie bei den Bergkrystallen.

Bergkrystalle aus Indien zeigen in Platten  $\perp c$  Zwillingsbildungen aus Rechts- und Linksquarz, an einzelnen Stellen sehr verwickelt. Von den Prismenkanten ziehen sich nach der Mitte Linien, so daß die Platten in sechs Dreiecke geteilt werden. Zwei Individuen von Rechts- und Linksquarz sind hier so durch einander gewachsen, daß jeder Krystall in drei Teile geteilt ist und Teile des einen Krystalles durch Teile des anderen getrennt sind. In der Mitte der Sektoren ist nach der Beobachtung im convergenten Lichte Rechts- und Linksquarz für sich gesondert, an den Verwachsungsstellen tritt eine innige Mischung, wie auch eine Überlagerung von Rechts- und Linksquarz auf. Alle diese Krystalle zeigen sehr große elektrische Erregung. Die Verteilung von positiver und negativer Elektrizität deckt sich vollkommen mit der von Rechts- und Linksquarz. Die größte Erregung tritt nicht an den Prismenkanten, sondern auf den Flächen auf. Alle Krystalle zeigen in den Sektoren unter dem Hauptrhomboëder negative Elektrizität, unbeschadet darum, ob hier gerade Rechts- oder Linksquarz vorliegt.

Amethyst aus Brasilien und Uruguay. Verwachsungen zahlreicher Krystalle zeigen Zwillingsbildung durch matte und glänzende Stellen auf den Rhomboëderflächen. Die optische Structur ist ähnlich der der indischen Krystalle. Klare, hellviolette, brasilianische Amethyste zeigen rechts und links Trapezoëderflächen.

Amethyst aus Uruguay zeigt die sonst am Amethyst kaum vorkommende Rhombenfläche. Der Krystall ist vollständig einfachdrehend, circularpolarisierend.

Wesentlich zur Unterscheidung aller Krystalle war immer die Lage der natürlichen Ätzfiguren, die in allen Fällen den Sinn der Drehung richtig anzeigte. Am deutlichsten ist, daß die Rhomboëderflächen, unter denen steile Rhomboëderflächen, bedeckt von Ätzfiguren mit linienartiger Verlängerung, auftreten, stets Flächen von  $\{01\bar{1}1\}$  sind.

Natürliche Ätzfiguren auf Prismenflächen wurden nicht beobachtet; sie traten vielmehr immer nur auf steilen Rhomboëderflächen auf. Verf. nimmt sogar an, daß von anderen Forschern, die Ätzfiguren auf den Prismenflächen glaubten beobachtet zu haben, diese irrtümlicherweise für Prismenflächen gehalten wurden, während es in Wirklichkeit sehr spitze Rhomboëder sind.

Beim Amethyst ist festungsartige, sogenannte Amethyst-Structur nicht ausnahmslos vorhanden.

Die pyroelektrische Erregung ist an dem Krystalle größer wie an der daraus herausgeschnittenen Platte. Compliciert gebaute Zwillinge zeigen keine elektrische Erregung.

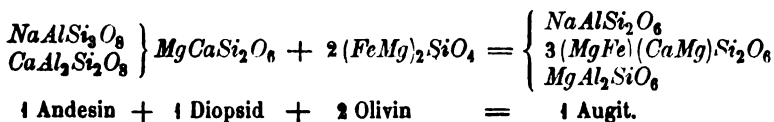
Ref.: Er. Kaiser.

8. L. Hesner (in Zürich): Über einige in schweizerischen Pfahlbauten gefundene Steinwerkzeuge (N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1905, Beil.-Bd. 20, 133—148).

Franchi (diese Zeitschr. 40, 404) hatte den Nachweis geführt, daß in den Glimmerschiefern der Umgebung von Biella echte Eklogite eingelagert sind, in Verbindung mit solchen, welche zwischen diesen und »Pyroxeniten« schwanken, welch letztere wegen ihres hohen Natrongehaltes den Jadeiten und Chloromelaniten zugerechnet werden. Bodmer-Beder hatte dann in den westschweizerischen Jadeitfunden in außerordentlich feinem Grundgewebe einsprenglingsartige Nester von Pyroxen gefunden, welche ganz den Jadeiten gleichen. Der Zusammenhang zwischen den Jadeitnestern und dem Saussurit in dem schon von Bodmer-Beder untersuchten Materiale wurde nun von der Verfasserin weiter verfolgt.

1. Eklogitartige »Saussurite« bieten das Bild eines sehr feinkörnigen Eklogites. Ein Beilchen von Raron im Wallis setzt sich ungefähr zu gleichen Teilen aus Pyroxen und Granat zusammen. Accessorisch: viel Rutil mit Titanomorphithülle, reichlich oxydische Erze, Zoisitprismen und etwas Hornblende. Ein Beil von Cortaillo am Neuenburger See unterscheidet sich nur durch die weiter fortgeschrittene Amphibolitisierung der Pyroxene. Es zeigt sich außerdem noch eine Umwandlung in ein Gewirr feinsten Amphibolfasern, zwischen welchen bei nicht allzugroßer Feinheit des Gewebes eine spärliche Feldspatzwischenmasse bemerkbar wird.

2. Jadeitartige »Saussurite«. Ein Beil von Gerafingen am Bielersee zeigt als einzigen Hauptbestandteil Pyroxen in weitgehender Zertrümmerung, wodurch die gewöhnlich granoblastische Structur des Gesteines stark verändert wird. Übergänge von Augit in Hornblende. Titanit in rundlichen Knollen, daneben etwas Pyrit und einzelne Körnchen und Nester von Epidot. Ein Beilchen von Schaffis am Bielersee und eine geschliffene Platte von Sutz sind porphyroblastische Gesteine mit ganz außerordentlich feinem granoblastischen Grundgewebe. In dem Pyroxen muß das Jadeitmolekül wenigstens vertreten sein. Die Pyroxennester sind zumeist von einer Zone kleiner, farbloser Granaten umgeben. Das Beilchen von Schaffis besitzt folgende Zusammensetzung:  $SiO_2$  48,45,  $TiO_2$  0,19,  $Al_2O_3$  25,29,  $FeO$  2,59,  $CaO$  10,86,  $MgO$  6,33,  $K_2O$  1,00,  $Na_2O$  4,67,  $H_2O$  (über 410°) 0,58. Daraus ergibt sich, daß es sich um ein frisches Gestein handelt. Die aus der Analyse berechnete Osannsche Typenformel  $_{352,56}a_{3,5}c_{0,5}f_{10}$  weist das Gestein bei der Eintragung in die Dreiecksprojection ungefähr in die Nähe des Gabbros vom Torfhaus bei Harzburg. Es muß das ursprüngliche Gestein eine intensive Umkrystallisation mit weitgehendem stofflichem Austausch erlitten haben, da das ganze Gestein wesentlich aus einem Pyroxenminerale besteht. Das Grundgewebe bleibt morphologisch sehr ähnlich einer vollkommen saussuritisierten Feldspatmasse, nur muß hier eben eine Augitisierung der Feldspäte angenommen werden, statt einer eigentlichen Saussuritisierung. Verf. deutet dies, natürlich nur unter Zuhilfenahme von Stoffzufuhr von Seiten der ursprünglich gefärbten Gemengteile, folgendermaßen:



Mineralbestand und Structur aller dieser »Saussurite« weisen auf eine Entstehung in tieferen Teilen der Erdrinde hin.

3. Hornblende- und zoisitführende »Saussurite«. Das Gestein eines Blockes von der Petersinsel im Bielersee ist noch pyroxenreich, aber es existiert kein Unterschied zwischen Porphyroblasten und Grundgewebe, wogegen die Größenunterschiede der einzelnen stets fetzig geformten Individuen bedeutend ist. Neben faseriger Hornblende erscheinen die selten länglichen, hellgrünen Amphibole strahlsteinartig. In einem Rohstücke aus der Moräne von Mörgen ist die Zerfaserung und Hornblendebildung der Augite weniger weit fortgeschritten. Felderweise ist Zoisit angereichert oder Pyroxen und Hornblende sind allein oder doch vorherrschend vorhanden. Material von der Einfassung eines Burgundionengrabes von Ellisried besteht wesentlich aus Hornblende, der etwas Zoisit, Glimmer und die gewöhnlichen accessorischen Mineralien beigemengt sind. Pyroxen in großen, stark angegriffenen Relikten, welche reichlich Eisenhydroxyd ausgeschieden haben. Daß diese Gesteine nicht zu den Ummineralisationsprodukten der tiefsten Zone gehören, zeigen sie durch die Wasser haltenden Komponenten und durch ihre Hornblende. Das Beilchen von Schaffis zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der chemischen Untersuchung zweier am Neuenburger See gefundener Geschiebe, die von A. B. Meyer schon früher untersucht wurden. Andererseits besitzt das Beilchen von Schaffis eine sehr große Ähnlichkeit mit Allalinit. Es dürften daher auch die beiden Geschiebe auf solchen zurückzuführen sein. Der Vergleich mit den Analysen von A. B. Meyer ergibt, daß auch in den hier vorliegenden Gesteinen ein jadeitischer Pyroxen ( $\text{Na}_2\text{O}$ -arm,  $\text{CaO}$ -reich) vorhanden ist. Die meisten besprochenen »Saussurite« sind eher zu den Jadeiten zu rechnen und bilden chemisch durch ihren Kalkreichtum Zwischenglieder zwischen echten Jadeiten und Saussuriten.

Ref.: Er. Kaiser.

4. G. Lincio (in Wetzlar, aus Varzo in Piemont): Beitrag zur Kenntnis alpinen Molybdänitvorkommnisse (Centralbl. f. Min. 1905, S. 12—15).

Molybdänit ist in der Schlucht des Cherascaflusses (Piemont, Provinz Novara, Comune di Varzo (Ossola)) wie an der Straße von Crodo (Antigorio-Tal) nach Baceno im Gneißglimmerschiefer an quarz- und feldspatreiche Gesteinspartien gebunden. An ersterem Fundorte sind die Gneiß im Contacte von Kalkeinlagerungen selbst kalkreich. Hier tritt Molybdänit, meist frisch, zuweilen auch mit einer dünnen Haut von fahlem, gelbgrünem Molybdänocker bedeckt, in sechsseitigen, sehr dünnen Täfelchen, neben Magnetkies, Eisenkies und Kupferkies auf.

Ref.: Er. Kaiser.

5. Derselbe: Über einen Mineralgang im Gneiß (Ebenda 15—21).

An einer »Lobbia di cristalliti« genannten Stelle zwischen Campaglia und Belia (Piemont, Provinz Novara, Comuna di Varzo (Ossola)) tritt im Gneiß ein Quarzgang auf. Eine Lage feinkörnigen Epidots tritt als älteste Ausscheidung in dem Gange auf; darauf folgt eine dünne Schicht von Aktinolith, auf der wieder große Epidotkrystalle wuchsen. Quarz und spärlicher, gleichalteriger Plagioklas füllten den Rest der Spalte aus. Im Quarz kehrt oft seinfaseriger Aktinolith in unregelmäßiger Verteilung wieder. Diese Bildungsweise wiederholt sich in wechselnder Mächtigkeit. Auf dem jüngeren Epidot sitzt dunkler bis schwarzer Glimmer mit massenhaften Epidotkrystallen.



Die Epidote (bis  $14 \times 4,5$  cm groß) zeigen  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ , nach  $b$  säulenförmig. Zum Teil schöne Zwillinge nach  $\{100\}$ .

Ref.: Er. Kaiser.

**6. J. Samojloff** (in Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin): **Über Cölestinkristalle von einem Vorkommen in Tunis** (Centralbl. f. Min. 1905, 33—35).

Die von Termier (Ausz. diese Zeitschr. 1904, 89, 191) von Djebel Kebouch (Tunis) beschriebenen Cölestinkristalle deutet Verf. als Cölestinpseudomorphosen nach Baryt, namentlich wegen des ungewöhnlichen Habitus. Die von Termier angegebenen Flächen werden in der folgenden Weise umgedeutet:

nach Termier:	Samojloff:
$\left\{ \begin{matrix} 010 \\ 100 \\ 304 \\ 035 \\ 580 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} 001 \\ 100 \\ 110 \\ 011 \\ 102 \end{matrix} \right\}$

Die Flächen erhalten eine einfachere Deutung wie bei Termier.

Die Winkelwerte sind mit dieser Deutung auch mehr in Übereinstimmung:

	Berechnet nach Termier (Cölestin):		Beobachtet:		Berechnet für Baryt:	
(035):(035)	75° 2'	+0° 2'	75° 0'	—0° 24'	74° 36'	(011):(011)
(580):(580)	102 32	+0 40	101 52	+0 24	102 16	(102):(102)
(304):(304)	101 54	—1 24	103 18	—1 38	101 40	(110):(110)
(350):(350)	75 16	—1 30	76 46	+0 58	77 44	(102):(102)

Ref.: Er. Kaiser.

**7. A. Sachs** (in Breslau): **Über Zinkoxydkristalle von der Falvahütte in Oberschlesien** (Ebenda 54—57).

Farblose bis hellgelblichgrüne Krystalle, vorwaltend tafelig nach  $\{0001\}$ , zeigen  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}3\}$ ,  $\{10\bar{1}2\}$ ,  $\{20\bar{2}3\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{31\bar{1}1\}$ . Für diese Krystalle ergab sich  $a:c = 1:1,59640$ . Die neue Fläche  $\{31\bar{1}1\}$  ist durch folgende Werte belegt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$(31\bar{1}1):(0001) =$	81° 27'	81° 30'
$(31\bar{1}1):(13\bar{1}1)$	31 50	31 50
$(31\bar{1}1):(41\bar{3}1)$	27 30	27 40
$(31\bar{1}1):(10\bar{1}0)$	16 16	16 20
$(31\bar{1}1):(10\bar{1}1)$	23 51	24 0
$(31\bar{1}1):(20\bar{2}3)$	33 2	33 8
$(31\bar{1}1):(10\bar{1}2)$	40 33	40 37
$(31\bar{1}1):(10\bar{1}3)$	51 1	51 0

Zusammensetzung: ZnO 98,32, PbO 0,99, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,55, CdO 0,00, MnO 0,00, Gangart 0,05; Summe 99,91.

Unreine, schmutziggrüne Krystalle, die deutlich den Hemimorphismus des Zinkoxyds erkennen lassen, ergeben  $a:c = 1:1,64470$ , was mit dem schon

von Traube (Ausz. diese Zeitschr. 27, 525—526) angegebenen Schwanken des Axenverhältnisses beim Zinkoxyd durch minimale fremde Beimischungen gut übereinstimmen könnte.

Ref.: Er. Kaiser.

**8. St. J. Thugutt (in Dorpat): Über den Ursprung des Sodaliths der Syenite (Centralbl. f. Min. 1905, 86—89).**

Es wird gegenüber den Angaben von Bonney (Ausz. diese Zeitschr. 1904, 89, 93), der geglaubt hatte, aus Beobachtungen die secundäre Natur des Sodaliths in den Syeniten schließen zu müssen, nachgewiesen, daß er nur primär sein könne. Die Versuche von Lemberg und Verf. führen dazu, daß Sodalith unter Einwirkung von überhitztem Wasser bei etwa  $180^{\circ}$  in seine Bestandteile (Natrolith, Natriumaluminat und Chlornatrium) zerfällt. Pyrochemisch gewonnener Sodalith verliert in wässrigem Chlorcalcium sein Chlornatrium und geht in Calciumalumosilicat ( $x \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) über. Ebenso verhält sich Sodalith vom Vesuv, während auf nassem Wege (in concentrirten Lösungen, die für die Natur nicht in Betracht kommen) gewonnener Sodalith einen Chlorcalciumsodalith ( $9 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{CaCl}_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ ) liefert. Der Sodalith syenitischer Gesteine von Ditró, Arendal, Miask und Baikalsee wird bei Einwirkung vom Calciumchlorid in ein chlorfreies Calciumalumosilicat (wie oben) umgewandelt. Auch die blaue Farbe spricht gegen secundäre Deutung. Sie ist nach dem Verf. auf dem Sodalith isomorph beigemengtes Ultramarin ( $2 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$ ) zurückzuführen. Man überzeugt sich davon leicht durch Auflösen in kochender verdünnter Salzsäure. Frei werdender Schwefelwasserstoff bräunt befeuchtetes Bleipapier und ist in manchen Fällen (Vesuv, Arendal) schon am Geruche erkennbar. Die Sodalithe von Arendal, Miask, Ice River Valley in den canadischen Rocky Mts., Ditró und der farblose, offenbar weißes Ultramarin führende Sodalith vom Vesuv entwickeln  $\text{H}_2\text{S}$  unmittelbar. Die tiefblauen Sodalithe vom Baikalsee (in dem ein Schwefelgehalt schon von Brögger und Bäckström (diese Zeitschr. 18, 223) nachgewiesen war) und von Bancroft (Hastings Co., Ontario, Canada) ließen diesen erst in Gegenwart von Zinkspähnen entweichen. Der blaue Ultramarin ist bis jetzt nicht auf wässrigem Wege gewonnen worden, weil das Zweifachschwefelnatrium in Wasser unbeständig ist. Der durch einen, nur auf trockenfeurigem Wege zu erzielenden Stoff gefärbte Sodalith muß selbst auch feurigen Ursprungs sein.

Ref.: Er. Kaiser.

**9. Z. Weyberg (in Warschau): Über die Wirkung von Baryumchlorid und Strontiumchlorid auf Kaolin bei hoher Temperatur (Ebenda 138—142).**

Anschließend an Bemerkungen von Thugutt (diese Zeitschr. 23, 298) untersuchte Verf. das Verhalten der Baryum- und Strontiumalumosilicate (entsprechend dem Sodalithe als Natrium- und Calciumalumosilicat). Sodalith entsteht bei Behandlung des Kaolin mit wässrigen Lösungen der Natrium- oder Calciumsalze bei Gegenwart von Alkalicarbonat oder durch Schmelzen dieser Salze mit Kaolin und Carbonat.

Kaolin, geschmolzen im Pt-Tiegel, mit verschiedenen Mengen wasserfreien Baryumchlorids (Temperatur nur wenig höher wie Schmelzpunkt des letzteren) gibt feine nephelinähnliche, hexagonal-hemimorphe Kryställchen. Das Strontiumchlorid schmilzt schwerer, ergab aber bei geeigneter Erwärmung auch ein ähnliches, aber schlechter krystallisiertes Product wie Baryumchlorid.

Die beiden erhaltenen Baryum- bzw. Strontiumalumosilicate entsprechen den Formeln  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{BaO}$  und  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SrO}$ , nämlich:

	I.	II.		I.	II.
A. $\text{SiO}_2$	29,13	29,25	B. $\text{SiO}_2$	34,02	33,93
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28,19	28,29	$\text{Al}_2\text{O}_3$	32,81	32,81
$\text{BaO}$	42,33	42,46	$\text{SrO}$	33,16	33,26

A. ein Baryumalumosilicat, B. ein Strontiumalumosilicat. I. Analyse, II. aus den gegebenen Formeln berechnet. Die beiden Silicate sind ihren physikalischen Eigenschaften nach mit Nephelin identisch, chemisch aber davon verschieden.

Die beiden Körper zersetzen sich leicht in verdünnter Salzsäure und liefern winzige, optisch isotrope, unregelmäßige Körnchen, die, in der Flüssigkeit abgesetzt, sich zu kleinen Flocken vereinigen. Ihre Zusammensetzung entspricht  $30\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ .

I. Zusammensetzung der Reste von Baryumalumosilicat.

II. Dasselbe von Strontiumalumosilicat.

III. Mittel aus I. und II.

IV. Berechnet nach Formel  $30\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$ .

	I.	II.	III.	IV.
$\text{SiO}_2$	81,08	81,74	81,41	81,59
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,92	18,25	18,58	18,41
	100,00	99,99	99,99	100,00

Es zeigte sich, daß die Gruppe  $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$  ebenso wie die Gruppe  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  die Neigung hat, sodalithartige Verbindungen zu geben.

Ref.: Er. Kaiser.

**10. A. Schwantke** (in Marburg, Hessen): Die Mandelausfüllung im zeolithführenden Anamesit von Ober-Widdersheim (Centralbl. f. Min. 1905, 142—144).

Das Gestein ist zum Teil blasig und stark zersetzt. Diese Partien sind angefüllt von einer weißen bolartigen Masse, auf der als jüngere Bildungen Zeolithe aufsitzen, neben Natrolith besonders auch schöne Kryställchen von Chabasit in der Form des Phakolith. Dort, wo der zersetzte blasige Basalt nicht völlig mit der weißen bolartigen Masse erfüllt ist, zeigt sich sehr schön, daß der Absatz des weißen Productes ganz allmählich vor sich ging in Form eines Niederschlages, der sich mit horizontaler Oberfläche am Boden jedes kleinen Blasenraumes absetzte. Verf. vergleicht diese Bildung mit den Achatmandeln mit geradlinigen Lagen aus Brasilien und Uruguay.

Ref.: Er. Kaiser.

**11. A. Johnsen und O. Mügge** (in Königsberg i. Pr.): Verbesserungen am Haradaschen Trennungsapparate (Ebenda 152—153).

Der Haradasche Apparat wurde so verändert, daß die Indicatoren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der benutzten Flüssigkeit während des Arbeitens im Gefaße bleiben können. Als Indicatoren werden sehr zweckmäßige Würfel von 4 mm Kantenlänge verwandt, die aus Jenaer Glas verschiedenen specifischen Gewichtes (aus dem Werke Schott und Gen.) hergestellt waren.

Ref.: Er. Kaiser.

12. Fr. Kretschmer (in Sternberg): Neue Mineralien vom Eisenerzbergbau Gobitschau nächst Sternberg (Mähren) (Centralbl. f. Min. 1905, 195—204).

Knüpft an eine frühere Arbeit über die Eisenerzlagerstätten des mährischen Devon an (Ausz. diese Zeitschr. 1902, 85, 309—340).

Thuringit. Der Limonit des Ottilienhauptlagers geht unter dem heutigen Grundwasserniveau in oktaëdrischen und körnigen, sowie stufigen Magnetit über, aus dem man bis jetzt den Limonit ableitete. Es zeigte sich aber, daß der Magnetit nur einem echten Thuringit eingestreut ist. Dieser ist mikrokrystallinisch, derb in kleinschuppigen und feinkörnigen Aggregaten, olivengrün, dunkellauchgrün bis schwärzlichgrün. Spaltbarkeit nach einer Richtung vollkommen. Härte 2, spec. Gewicht 3,475. Strich grünlichgrau, gelblichgrau bis steingrau. Eine Probe, die ohne jede Einwirkung auf die gewöhnliche Magnetaedel war, und aus der der Huftisenmagnet kein Magneteisenerz auszog, ergab (nach Analyse von Siegmund Vogl):

	I.	II.
$\text{SiO}_2$	23,00	24,84
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,00	21,58
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,67	7,20
$\text{FeO}$	36,42	36,29
$\text{MnO}$	0,16	0,17
$\text{CaO}$	4,08	—
$\text{MgO}$	1,94	2,06
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,09	0,09
$\text{CO}_2$	3,24	—
$\text{H}_2\text{O}$	4,24	4,58
	<hr/> 99,78	<hr/> 99,78

I. enthält noch Kalkcarbonat, das in II. abgezogen ist. Es entspricht die Analyse dem Thuringit von Zirmsee in Kärnten (vgl. diese Zeitschr. 1, 372).

Die Umwandlung zu Limonit erfolgt zunächst mit Erhaltung der kleinschuppigen und feinkörnigen Structur. Zusammensetzung des so entstandenen Limonit:  $\text{SiO}_2$  30,50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,04,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  56,34,  $\text{FeO}$  0,00,  $\text{MnO}$  0,22,  $\text{CaO}$  1,60,  $\text{MgO}$  0,14,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,32,  $\text{H}_2\text{O}$  10,00; Summe 100,16.

Fortgesetzte Verwitterung ergibt jedoch ockerige und erdige Massen.

Das Magneteisen hält sich am längsten.

Rundliche Concretionen von Ei- bis Kopfgröße, ursprünglich ebenfalls aus Thuringit bestehend, sind in braunen Glaskopf von concentrisch-schaliger Structur oder zu dichtem Brauneisenerz umgewandelt.

Linienförmige Concretionen in dem »Neulager« bestehen ebenfalls aus Thuringit, verwachsen mit Magnetit und Calcit. Das mulmige Zwischenmittel enthält schieferige Partien blätterig-körnigen Thuringits. Großenteils sind diese Concretionen ebenfalls in Brauneisen umgewandelt worden. Das Bindemittel ist teilweise zu dem unten beschriebenen, neuen Minerale Stilpnochloran umgewandelt worden. Accessorisch treten noch Quarz, Calcit, Stilpnomelan, Eisenkies, Wad, Pinguin, seltener Allophan auf.

Umhüllungspseudomorphosen von Thuringit nach Calcit. Am Ausgehenden des Ottilienhauptlagers zeigt sich in den Drusenräumen dunkellauchgrüner Thuringit, dessen rhomboëdrische Flächenbegrenzung durch Abfor-

mung in den Zellräumen früher vorhandener Calcitkrystalle {0112} hervor-  
gebracht wurde. Später hat sich in den Räumen des fortgeführten Calcites  
Limonit abgesetzt.

Stilpnochloran, ein neues Mineral. Krystallinisch, vorwaltend groß-  
schuppig, seltener stengelig und faserig, mit ausgezeichneter monotomer Spalt-  
barkeit, auf den Spaltungsflächen lebhafter Fettglanz. Erbsgelbe bis ockergelbe,  
weniger bronzarote Farbe; Strich erbsgelb bis gelblichgrau. Anfühlen seifig,  
talkähnlich. Härte 2—3, spec. Gewicht 4,813—4,827. Schmilzt vor dem Löt-  
rohre schwer zu schwarzer, metallglänzender Kugel. Im Kolben Wasser gebend  
und schwarz werdend. Von  $HCl$  leicht zersetzt unter Hinterlassung einer Kiesel-  
säuregallerte.

Zusammensetzung:	$SiO_2$	33,30
	$Al_2O_3$	4,37
	$Fe_2O_3$	44,33
	$FeO$	—
	$MnO$	0,34
	$CaO$	1,22
	$MgO$	1,73
	$P_2O_5$	0,37
	$H_2O$	14,10

Dies entspricht:  $Si_6O_{18}(Ca, Mg)(Al, Fe)_{10}H_{24}$ .

Dies Mineral wird als Umwandlungsproduct des Thuringits gedeutet. Es  
tritt in größeren Nestern oder derben Lagerpartien auf.

Ref.: Er. Kaiser.

18. E. Hussak (in São Paulo, Brasilien): Über Atopit aus den Mangan-  
erzgruben von Miguel Burnier, Minas Geraes, Brasilien (Centralbl. f. Min.  
1905, 240—245).

Regulär holoëdrisch: {111} vorherrschend, mit {110}, {100}, seltener noch  
{311}; Zwillinge des Spinellgesetzes. Spaltbarkeit: unvollkommen oktaëdrisch;  
spröde. H. 5,5—6. Spec. Gewicht 5,4. Fettartiger Glasglanz; Farbe wechselnd  
von hellschwefelgelb bis zu rötlichbraun, welch letztere Färbung mit einem höheren  
 $Mn$ -Gehalte zusammenzuhängen scheint; kantendurchscheinend in größeren Kry-  
stallen; schwefelgelbe Krystalle meist durchsichtig und ganz frei von Einschlüssen,  
während die dunkelgefärbten mikroskopische Partikelchen erdigen  $Mn$ -Erzes  
einschließen.

Zusammensetzung (Reduction des feinst gepulverten Minerals durch Glühen  
im Wasserstoffstrom):

	I.	II.	III.
$Sb_2O_5$	76,20	74,77	72,64
$CaO$	42,68	42,76	47,85
$MnO$	5,70	7,18	4,53
$FeO$	Spur	Spuren	2,79
$Na_2O$	5,70	5,37	4,40
$K_2O$	Spur	Spur	0,86
	100,28	100,08	100,04

I. an einschlussfreien, schwefelgelben Krystallen, II. an aus dichtem, här-  
terem Manganerze mittels verdünnter Salzsäure isolierten Aggregaten fast farb-

loser Oktaëderchen. III, Analyse von Nordenskiöld (vgl. Ausz. diese Zeitschr. 2, 305).

Das Manganlager ist an dolomitische Kalksteine der Itabirit-Itacolumit-formation (cambrischen Alters?) gebunden. Es ist in Miguel Burnier, ebenso wie das Lager von Långban in Schweden, von dem Nordenskiöld den Atopit zuerst beschrieb, den Dolomiten eingelagert. Der Atopit tritt nicht nur auf Kluftflächen auf, sondern durchsetzt die ganzen untersuchten Manganerze.

Im Districte von Queluz findet sich in der Mine Piquery das Manganerz in directem Contacte mit zersetztem Gneiß und auf der »Morro da Mina« genannten Lagerstätte beiderseits von zersetztem Granit begleitet. An den Salbändern des Lagers von Piquery tritt ein schönes, frisches, gebändertes Spessartin-Rhodonitgestein (Queluzit nach Derby) auf. Verf. faßt dieses Gestein als eine »Skarn«-ähnliche Bildung auf, entstanden durch Contact des Granits mit dem einstigen Mangancarbonatlager.

Ref.: Er. Kaiser.

**14. R. Zimmermann (in Rochlitz i. S.): Ein neues Zeophyllitvorkommen zu Radzein in Böhmen (Centralbl. f. Min. 1905, 245—246.)**

Fundort: »alter Berg« bei Radzein; Muttergestein: Leucittephrit. Wie der zuerst von Pelikan (Ausz. diese Zeitschr. 40, 618) beschriebene Zeophyllit bildet auch dies Vorkommen halbkugelige bis fast kugelige Aggregate (Größe eines kleinen Schrotkorns bis zu der einer Erbse) aus radialgestellten Blättchen. Begleitet von farblosem Apophyllit, Chalcedon. Durch Verwitterung wird Zeophyllit trübe und undurchsichtig, die Härte wird verringert, und die Oberfläche überzieht sich mit einer dünnen, schmutzigbraunen Farbe.

Ref.: Er. Kaiser.

**15. H. V. Graber (in Böhmisch-Leipa): Eine Bleidose für die mikrochemische Sillicatanalyse (Ebenda 247—248.)**

Die runde Bleidose ist in Dimensionen von  $4 \times 2,5$  cm (lichte Weite) gehalten. Ein Dreifuß enthält ein kleines Platinschüsselchen (2—3 g). Reine Flußsäure des Handels wird in die Dose gegeben, diese mit einem in den vorspringenden Rand eingreifenden Deckel versehen und erwärmt.

Ref.: Er. Kaiser.

**16. St. J. Thugutt (in Dorpat): Fritz Hindens „neue Reactionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit“ (Ebenda 265—266.)**

Die von Hinden als neu empfohlene Anwendung von Eisenchlorid (Ausz. diese Zeitschr. 1906, 41, 673) ist bereits 1887 von Lemberg angegeben worden (Ausz. diese Zeitschr. 17, 243; 18, 535; 24, 197). Lemberg hat auch das mit Blauholzlösung versetzte Aluminiumchlorid mit bestem Erfolge benutzt und auf die Anwendbarkeit von Chrom- und Uransalzen hingewiesen, auch Silbernitrat nebst chromsaurem Kali einer Prüfung unterzogen.

Ref.: Er. Kaiser.

**17. J. Koenigsberger (in Freiburg i. Br.): Danburit aus dem Syenit des Piz Giuf (Ebenda 377—380).**

Fundpunkt: Nordabhang des Piz Giuf, oberster östlicher Teil des Val Strim bei Sedrun im Oberrheintal. Zahlreiche, z. T. klare, z. T. weiße kleinere Dan-

buritkrystalle überziehen als letzte Bildung, wie sonst die Zeolithen in den alpinen Mineralklüften ein Syenitstück und die hierfür charakteristischen Kluftminerale (Rauchquarz, Adular in Bavenoer und Manebacher Zwillingen, Amphibolamianth). Härte 6—7, Spec. Gewicht 2,999. Ebene der optischen Axen:  $\{001\}$ ,  $2V = 78^\circ - 83^\circ$  (Na).

Rhombischer Habitus. Vorherrschen von Vicinalflächen.  $\{100\}$  klein, stets gut ausgebildet;  $\{010\}$  mit horizontaler, federförmiger Streifung mit zwei sehr nahe und symmetrisch gelegenen Vicinalflächen der Zone  $ac$ .  $\{120\}$  nur mikroskopisch scheinbar vorhanden; Streifung darauf parallel  $c$  ist durch eine große Zahl Vicinalflächen wechselnder Lage hervorgerufen, am häufigsten durch  $\{590\}$ , auch durch  $\{5.12.0\}$ .  $\{110\}$  mit  $\{560\}$ .  $\{101\}$ , selten, klein, gibt scharfen Reflex. Die Pyramidenflächen sind stark durch Vicinalflächen beeinflusst. Nicht selten  $\{142\}$ , scharf;  $\{121\}$  löst sich in Vicinalflächen auf, wovon  $\{9.20.10\}$  fast stets wiederkehrt, aber am Danburit bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

	Mittel:	
$(100):(142) = 72^\circ 26' - 72^\circ 14'$	$72^\circ 20' 15''$	
$(010):(142) \quad 49 \ 20 - 48 \ 21$	$48 \ 46$	
$(142):(\bar{1}42) \quad 35 \ 29 - 35 \ 7$	$35 \ 17$	
$(142):(\bar{1}\bar{4}2) \quad 82 \ 17 - 82 \ 26$	$82 \ 23$	
$(100):(590)$	$44 \ 25$	Berechnet:
$(9.20.10):(142)$	$12 \ 11 (\pm 5')$	$12^\circ 8' 30''$
$(9.20.10):(100)$	$60 \ 12 (\pm 6')$	$60 \ 12 \ 30$

Ref.: Er. Kaiser.

**18. C. Hlawatsch (in Wien): Der Rasplit von Sumidouro, Minas Geraes (Brasilien) (Centralbl. f. Min. 1905, 422—427).**

Untersuchung der schon von Hussak (Ausz. diese Zeitschr. 1906, 41, 647—648) beschriebenen Krystalle. Beobachtet wurden  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{122\}$ . Unsichere Flächen sind  $\{540\}$ ,  $\{328\}$ ,  $\{\bar{1}02\}$ .

$$a:b:c = 1,3440:1:1,1136; \beta = 107^\circ 33'.$$

Die von Hussak als  $\{111\}$  gedeutete Fläche ist nach Hlawatsch  $\{122\}$ . Zwillinge nach  $\{\bar{1}02\}$ .

Ref.: Er. Kaiser.

**19. B. Baumgärtel (in Clausthal): Blaue Kainitkrystalle vom Kalisalzwerk Asse bei Wolfenbüttel (Ebenda 449—452).**

Vier Krystalle vom Kalisalzwerk Asse (bei 310 m Tiefe, auf dem Westflügel, ca. 300 m vom Schachte gefunden), die sich auch durch ihre Größe hervortun, weisen eine bisher vom Kainit nicht beschriebene Blaufärbung auf. Die tafelförmigen bis dicktafeligen monoklinen Krystalle zeigen vorwiegend  $\{001\}$ , dann  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{111\}$ , sowie meist nur klein  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{\bar{1}31\}$ , vereinzelt  $\{221\}$ ,  $\{131\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{310\}$ .

Die Krystalle zeigen deutlichen Pleochroismus:  $a =$  violett,  $b =$  blau,  $c =$  gelblich;  $c:a =$  ca.  $40^\circ$  im spitzen Winkel  $\beta$ .

Die Natur des Färbemittels ist nicht weiter untersucht worden. Es ist jedoch wichtig, daß der größte der beschriebenen blauen Kainitkrystalle schön blau gefärbtes Steinsalz umschließt. [Sollten hier die von Siedentopf (Ausz. diese Zeitschr. 1907, 44, 184—187) gemachten Untersuchungen und künstlichen Versuche nicht zur Erklärung heranzuziehen sein? Ref.]

Ref.: Er. Kaiser.

**20. R. Brauns** (in Bonn, früher in Kiel). **Zirkon aus Tasmanien** (Centralbl. f. Min. 1905, 483—485).

Neuerdings werden in Idar und Oberstein Zirkone verschliffen, deren genauerer Fundort unbekannt ist, die augenscheinlich in einem Gestein eingewachsen sich gebildet haben. Vollkommen durchsichtig, roh gelbbraun, ins violette gehend; die im Handel vorkommenden hellen Krystalle dieses Fundpunktes wohl meist durch Erhitzen entfärbt.

Beobachtete Flächen: {111}, {221}, {331}, {311}, {110}, {100}. Die einzelnen Flächen oft sehr ungleich entwickelt. Der flächenreichste Krystall zeigte alle angegebenen Flächen, deren Werte nach der Messung sehr gut mit den von Kokscharow an russischem Zirkon beobachteten Winkelgrößen übereinstimmen.

Ref.: Er. Kaiser.

**21. E. Weinschenk** (in München): **Über die Skelettteile der Kalkschwämme** (Ebenda 584—588).

Die Kalknadeln der Kalkschwämme bestehen insgesamt, gleichgültig ob es sich um Einstrahler, Dreistrahler oder Vierstrahler handelt, aus einem einheitlichen Krystallindividuum, dessen kristallographische Orientierung keinen Zusammenhang mit der äußeren Form der Kalknadel aufweist.

Die von Ebner (vgl. Ausz. diese Zeitschr. 17, 292) beobachtete schlechtere Spaltbarkeit wird vom Verf. durch die Annahme einer innigen Durchflechtung des Kalkspats mit feinst verteiltem organischem Material erklärt. Die Nadeln zerplatzen infolge hiervon auch bei viel niedriger Temperatur als Kalkspat. Während Kalkspat beim Behandeln mit concentrirten Laugen nicht zerfällt, zerbröckeln diese Nadeln sehr leicht. Alle diese Beobachtungen sprechen für fein verteilte organische Materie. Während die Anlagerung des auf organischem Wege ausgeschiedenen Kalkspats an den schon vorhandenen Teil nach rein anorganischen Krystallisationsgesetzen erfolgt, muß ein organisches Element die äußere Form, entgegen dem Krystallisationsbestreben, den Bedingungen des Organismus untergeordnet haben. Die so ganz beliebige Orientierung der Kalkspatsubstanz in den Nadeln soll darauf beruhen, daß der erste aus dem Organismus ausgeschiedene Krystallbaustein in bezug auf die organische Wachstumsrichtung der Nadel ganz beliebig orientiert war. Darin liegt ein wichtiger Unterschied gegenüber anderen Kalkskeletten, von denen z. B. die Echinodermen in besonders vorzüglicher Weise die nahen Beziehungen zwischen organischen und anorganischen Wachstumsrichtungen erkennen lassen.

Von K. Hofmann (München) unternommene Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf frisch gefällten kohlensauren Kalk unter Luftabschluß sechseitige Täfelchen von Calciumhydroxyd entstehen.

Wichtig ist die von Maas gemachte, vom Verf. wiedergegebene Untersuchung, daß nämlich die Spongien den im Meerwasser enthaltenen Kalk nur insofern zum Aufbau ihrer Nadeln brauchen können, als er in der löslichen Form des Bicarbonats vorhanden ist. Wird dieses durch Auskochen entfernt, so bilden sie, trotz hohen Kalksulfatgehaltes, keine Nadeln mehr. Es beweist diese Beobachtung die Unhaltbarkeit der Theorie von Steinmann über die Bildung der Kalkskelette durch chemischen Niederschlag mittels eines im Organismus gebildeten Ammoniumcarbonats.

Ref.: Er. Kaiser.



**22. R. Brauns** (in Bonn, früher in Kiel): **Sapphir aus Australien. Ungewöhnlich großer Krystall von Sapphir und Rubin** (Centralbl. f. Min. 1905, 588—592).

Der australische Sapphir ist gegenüber dem Ceyloner selten rein blau, meistens blaugrün oder olivengrün. Er ist außerdem stark dichroitisch (*o* je nach der Dicke der Krystalle tief dunkelblau, indigoblau oder hellblau, *e* satt smaragdgrün in dicken, gelblichgrün in dünneren Krystallen). Parallel zur Basis sind etliche Krystalle gebändert; auf der Basis tritt Zonenstructur in bläulichen und bronzefarbenen Schichten auf. Bisweilen ist die Basis völlig bronzefarbig und schillernd wie Bronzit. Spec. Gewicht 3,93—4,00.

Gute Krystalle sind selten. Die meisten Stücke sind abgerollt. Der beste Krystall zeigt {1120}, {1011}, {0001}. Er erscheint senkrecht zu den Prismenflächen hellblaugrün, senkrecht zur Basis hellblau emailartig. *o* hellblau, *e* olivengrün.

$$\begin{array}{l} (0001):(10\bar{1}1) = 57^{\circ}39' (57^{\circ}34' \text{ Kokscharow}) \\ (11\bar{2}0):(1\bar{2}10) \quad 59 \ 56 - 60^{\circ}0' \end{array}$$

Der größte Krystall mißt 2 cm Länge und 1,5 cm Dicke, ist nur an einem Ende ausgebildet, verstoßen und stark abgerollt.

Die kleineren Krystalle sind besser ausgebildet. Einer zeigte (die Messungen waren allerdings nicht genau) {7.7.14.3}, {7.7.14.6}, {7074}.

Ein besonders großer Krystall (1500 g schwer) ist 10,8×9 cm groß, nur mit der oberen Hälfte ausgebildet, oben und unten von der Basis begrenzt; die zwischenliegenden Flächen werden von {14.14.28.3} gebildet.

Ein Rubin (6000 Karat, also etwa 1200 g) ist in altchinesischer Bearbeitung geschnitten.

Ref.: Er. Kaiser.

**23. R. Brunnée** (in Göttingen): **Polarisationsmikroskop-Polymer** (Ebenda 593—599).

Die Feinbewegung ist wesentlich verbessert. Der Innennicol hat eine freie, unabhängige Drehung. Auch der Tubus ist für sich drehbar zur Ablesung der Lage von Umrißlinien, Spaltrissen usw. oder einer Auslöschungsrichtung, indem jetzt nur eine Ablesung notwendig ist, ohne daß die Teilung des unteren Objecttisches beachtet zu werden braucht. Die beiden Nicols sind durch Zahnradübertragung drehbar. Die Bertrand'sche Linse ist um eine außerhalb des Tubus befindliche Axe ein- und ausklappbar. Im Beleuchtungsapparate ist der Polarisator ausklappbar, während die Condensorlinse durch einen Schieber aus- und eingeschaltet werden kann. Auch der Polarisator ist drehbar.

Ref.: Er. Kaiser.

**24. Fr. Kretschmer** (in Sternberg, Mähren): **Die Zeolith am Fellberge in Petersdorf nächst Zöptau (Mähren)** (Ebenda 609—615).

Fundort: Steinbruch im Amphibolgneiß unterhalb der »Hohen Warte« auf dem Fellberge. Das Muttergestein besteht aus Plagioklas neben etwas Orthoklas, Quarz, Amphibol; als Neubildungen werden Biotit, Epidot, Chlorit, Serpentin, Muscovit und Granat aufgefaßt. Die Structurflächen dieses Gesteins lieferten die Zeolith.

Chabasit, häufiges Auftreten; {1011}, selten mit {0112}, erstere Fläche oft gestreift. Zwillinge nach {0001} und {1011}. Flächensculptur nach {1011}. Spaltbar vollkommen nach {1011}.

Desmin (bisher von hier nicht bekannt) in garbenförmigen, sowie bündelförmigen Gruppen. Die einfachen Formen {001}, {010}, {101}, {110}, {011}, in Durchkreuzungszwillingen nach {001}. Gestreckt nach  $a$  oder tafelig nach {010}. Zahlreiche Zwillingsskrystalle. Zuweilen kugelförmige Oberflächen, dicke blumenkohlartige Aggregate.

Heulandit, tafelförmig oder säulenförmig, einfache Formen: {010}, {100}, {101}, {001}, zuweilen {221}, selten {021} (Naumannsche Aufstellung). Viol- bis himmelblau, auch blaugrau, weiß und farblos. Auf {010} starker Perlmutterglanz, sonst mehr oder weniger starker Glasglanz, durchsichtig bis durchscheinend.

Thomsonit (neues Vorkommen). Erbsgelbe bis gelbbraune Überzüge erweisen sich als ein Haufwerk von kleinen Täfelchen und Säulchen: {100}, {010}, {001}, untergeordnet {110}, {101}, {011} [im Texte fälschlich {100}, {010}. Ref.].

In den zeolithführenden Klufträumen finden sich außerdem Krystalle oder Körner von Aktinolith {110}, {011}, Epidot, Adular {110}, {101}, Eisenkies {100}, Calcit, Granat, Titanit.

Succession der Zeolithe: Auf Chabasit folgt Heulandit, dann Desmin, endlich Thomsonit.

Ref.: Er. Kaiser.

**25. A. Schwantke** (in Marburg in Hessen): Über eine Pseudomorphose von Osteolith nach Kalkspat und über krystallisierten Staffelit (Ebenda 644—646).

Ein ziemlich stark verwitterter Basalt im Westen des Dorfes Prausnitz, Kreis Jauer in Schlesien, zeigt auf Klüften ziemlich reichlich den sogenannten Osteolith, in dessen dichter weißer Masse sich zahlreiche spießige Krystalle befinden, die sich gut aus der Füllmasse herauslösen und eine einem Skalenöeder entsprechende Form besitzen. Analyse von Christoph Schwantke:

$P_2O_5$	35,90
$CO_2$	5,85
$CaO$	53,30
	<hr/>
	95,05

Wechselnde Zusammensetzung zeigt sich in der Zunahme des Kalkgehaltes nach innen. Die ganze Form und die Zusammensetzung deutet auf Kalkspat als Muttermineral.

Der Osteolith verschiedener Fundorte zeigt in den Analysen einen beträchtlichen Kohlensäuregehalt, ebenso wie der Staffelit. Kryställchen hiervon, die kurze hexagonale Prismen mit Basis zeigen, erscheinen durch hypoparallele Verwachsung ähnlich wie Pyromorphitkryställchen tonnenartig gewölbt und geben beim Erwärmen starke  $CO_2$ -Entwicklung. Aber auch durchsichtige, homogene Apatitkrystalle derselben Stufe zeigen gleiche  $CO_2$ -Entwicklung. Mechanische Beimengung kann nicht vorliegen. Zur Kenntniss der Constitution des Apatits wäre es notwendig, wenn die Art der  $CO_2$ -Bindung durch eingehende chemische Untersuchung bestimmt würde.

Ref.: Er. Kaiser.

**26. Z. Weyberg** (in Warschau): Über einige Lithiumalumosilicate (Ebenda 646—655).

Die schon in diesem Hefte S. 274 besprochenen Untersuchungen über das Verhalten der Gruppe  $RAI_2Si_2O_6$  werden weiter fortgesetzt. Beim Zusammen-

schmelzen der Mischungen von Kieselerde, Thonerde und Carbonat, oder von Kaolin und Carbonat, mit einem großen Überschusse eines schmelzbaren Salzes als Lösungsmittel, krystallisieren besonders leicht Lithiumalumosilicate. Besonders günstig für die Krystallisation des aus dem Kaolin entstehenden Alumosilicates ist eine Schmelze von Lithiumchlorid. Es entsteht bei günstigen Verhältnissen ein schneeweißes, sandiges Pulver aus kleinen rhombischen Kryställchen: {110}, {010}, {011}. Lichtbrechung und Doppelbrechung bedeutend. *c*-Axe Richtung kleinerer Elasticität.

I. Analyse des verwandten Kaolins von Südrusland.

II. Berechnet für  $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ .

III. Analyse des erhaltenen Alumosilicates.

IV. Berechnet für  $3Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

	I.	II.	III.	IV.
$SiO_2$	45,76	46,64	38,62	38,57
$Al_2O_3$	39,87	39,45	33,07	32,63
$Li_2O$	—	—	28,40	28,80
$H_2O$	14,44	13,91	—	—
	100,07	100,00	100,09	100,00

Es gelang nicht, durch unmittelbares Schmelzen ein Alumosilicat mit mehr Lithium wie das beschriebene zu erhalten.

Dutkowski hat schon früher im mineralogischen Institute der Universität Warschau durch Zusammenschmelzen von Kaolin und Lithiumchlorid anscheinend rhombische Kryställchen, zum Teil staurolithähnliche Durchkreuzungszwillinge, entsprechend der Formel  $9SiO_2 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 7Li_2O$  und  $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5Li_2O$ , erhalten. Es gelang nicht, bei den Wiederholungsversuchen zu demselben Ergebnisse zu kommen.

Das durch das Schmelzen von Kaolin mit wasserfreiem Lithiumsulfat erhaltene Alumosilicat  $Li_2Al_2Si_2O_8$  stellt ein weißes oder graues krystallines, ebenfalls rhombisches Pulver dar: {110}, {011}, manchmal auch Combinationen: {110}, {011}, {010}.

I. Erhaltene Analyse. II. Berechnet.

	I.	II.
$SiO_2$	47,50	47,74
$Al_2O_3$	40,52	40,38
$Li_2O$	11,84	11,88
	99,86	100,00

Beim vorsichtigen Schmelzen von nicht entwässertem Lithiumbromid mit Kaolin erhält man einen Lithiumbromsodalith  $7(Li_2Al_2Si_2O_8) \cdot 2LiBr$ .

I. Gefunden. II. Berechnet.

	I.	II.
$SiO_2$	44,48 oder 44,48	43,47 oder 43,47
$Al_2O_3$	36,44	36,77
$Li_2O$	11,90	10,82
$LiBr$	—	8,94
$Br$	8,00	—
	100,82	100,00
—O	0,80	0,82
	100,02	100,00

Ref.: Er. Kaiser.

**27. R. Brauns** (in Bonn, früher in Kiel): **Ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen Schwefels** (Centralbl. f. Min. 1905, 678).

Die sonst so unbeständige Modification des monoklinen prismatischen Schwefels hat sich in einem Präparate sechs Jahre gehalten.

Ref.: Er. Kaiser.

**28. Derselbe:** **Über Neubildung von Schwefelkies** (Ebenda 714—716).

Ein alter Anker aus dem an der Außenfördrde bei Kiel liegenden Badeorte Stein zeigt durch Eisenhydroxyd mit dem Anker und unter einander fest verwachsene Geschiebe. Die einzelnen Sandkörnchen sind zunächst mit einer Kruste von Schwefelkies überzogen, der dann nachträglich in Eisenhydroxyd umgewandelt ist. Der Schwefel stammt aus faulenden organischen Stoffen, an denen am Strande ja kein Mangel ist.

Ref.: Er. Kaiser.

**29. Z. Weyberg** (in Warschau): **Einige Worte über das Silicat  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$**  (Ebenda 717—719).

Frühere Versuche hatten ergeben (vergl. dieses Heft S. 274—275), daß beim Schmelzen der Mischung  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  mit großem Überschuß von  $\text{NaCl}$  sich Natriumalumochlorsodalith bildet. Durch Zusammenschmelzen einer Mischung von  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  (aus Siliciumdioxhydhydrat, Eisenoxydhydrat und Soda zubereitet) mit Natriumchlorid entsteht das Ferrisilicat  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . Die Erhitzung darf nur bis zur Dunkelkirschrotglut (96 Stunden lang) gesteigert werden. Die Mischung muß recht fein zerrieben werden.

I. Gefundene, II. theoretische Zusammensetzung:

	I.	II.
$\text{SiO}_2$	52,08	52,40
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	34,43	34,54
$\text{Na}_2\text{O}$	13,40	13,39

Ref.: Er. Kaiser.

**30. Erw. Schulze** (in Ballenstedt a. H.): **Coquimbite am Rammelsberge** (Zeitschr. f. Naturwissenschaften 1906, 78, 468).

Ein von Ulrich (Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 1860, 16, 209) erwähntes Mineral, das am Rammelsberg im Copiapit und im Römerit in wasserhellen, sechsseitigen Säulen, zum Teil auch mit flachen Pyramiden, aufgetreten sein soll, wird als Coquimbite gedeutet.

Ref.: Er. Kaiser.

**31. R. Beck** (in Freiberg i. Sa.): **Über einige Kieslagerstätten im sächsischen Erzgebirge** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 13, 12—23. Darstellung zum Teil nach Actenangaben von H. Müller).

1. Die Kieslagerstätten von Elterlein sind granatführenden Glimmerschiefern der Glimmerschieferformation eingelagert. Es wurden namentlich silberhaltige Kiese ausgebeutet. Neben Eisenkies und Markasit treten noch braune und schwarze Zinkblende, spärlich Kupferkies nebst Bleiglanz, Quarz, Braunspat, Kalkspat in körnigem Gemenge auf. Das Vorkommen muß als Lagergang aufgefaßt werden, da es trotz allgemeiner Concordanz zu der Schieferung diese doch stellenweise überschneidet und Apophysen aussendet.

2. Die Kieslager von Johanngeorgenstadt (siehe auch dieses Heft S. 288) bilden schmale Lager in dem contactmetamorphen Phyllitgebiete an dem Eibenstock-Neudecker Turmalingranit. Die Lager enthalten neben Eisenkies noch etwas Quarz und Kalkspat, sowie Zinkblende, Bleiglanz und Kupferkies, daneben auch Magnetit, Strahlstein, Chlorit, Flußspat und Zinnstein. Im Kiese der Grube Rosina Charitas tritt feinstengliger, quer zerklüfteter Anthophyllit auf.

3. Die Kieslagerstätten zwischen Klingental und Graslitz im westlichen Erzgebirge (siehe diese Zeitschr. 35, 302 und dieses Heft S. 295) stellen concordant dem Streichen der Phyllite eingelagerte Imprägnationszonen dar. In der oberen Abteilung treten die Erze in geringerer Menge auf, vor allem Kupferkies. In Drusen Arsenkies (sehr ähnlich dem Danaït, Co nachgewiesen, doch nur 0,27%, so daß nur ein kobalthaltiger Arsenkies vorliegt: {011}, {012}, {110}), der auch als Imprägnation, allerdings einer späteren Periode, vorkommt. Einmal auch Jamesonit. Magnetkies nur selten in größeren Partien. Sehr spärlich Zinkblende. Neben Quarzlinsen auch Einlagerungen eines Chloritoidgesteins. Im oberen Teile des Lagers treten fein verästelte Trümer von weißem, körnigkrystallinem Plagioklas mit etwas Quarz auf. Der untere Teil des Lagers enthält vornehmlich Magnetkies in Schmitzen und derben Massen, denen untergeordnet Kupferkies und wenig Eisenkies beigemengt ist. Im Magnetkies treten radialklüftige Eisenkiesknollen auf. Der Chloritoidphyllit tritt in ganz feinen zarten Lagen im Eisenkies auf.

Ref.: Er. Kaiser.

**32. Köbrich (in Darmstadt): Magnetische Erscheinungen an Gesteinen des Vogelsberges, insbesondere an Bauxiten** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905 13, 23—36).

Die Bauxite des Vogelsberges (vgl. diese Zeitschr. 11, 396; 23, 296) sind nicht Concretionsformen, sondern Pseudomorphosen nach in seiner Structur nicht verändertem Basalt. Sie treten in Knollen von wechselndem Umfange (bis über Kopfgröße) in thonigen Zersetzungsproducten des Basaltes auf. Die Entstehung hängt augenscheinlich mit tektonischen Erscheinungen, speciell mit den auf Verwerfungen circulierenden Lösungen zusammen.

Die Knollen zeigen polaren Magnetismus. Die Zahl der Pole an den unregelmäßig geformten Handstücken ist sehr ungleich, da fast jede einigermaßen hervortretende Unebenheit der Oberfläche polar wirkt. Immerhin können zwei bis drei Hauptpole ermittelt werden, die aber nicht immer an den Hauptecken, sondern an kleinen Nebenvorsprüngen liegen. Freischwebend aufgehängte, stark magnetische Stücke stellen sich mit der Verbindungslinie der Hauptpole in den magnetischen Meridian.

Messungen wurden mit einem Breithauptschen Grubencompaß angestellt, der mit Gradeinteilung im Nordost- und Nordwestquadranten versehen war. Der stärkste Nordpol an den Versuchsstücken wurde ermittelt und dann dem Südpol möglichst genähert, wobei bei einigen Stücken die Compaßnadel völlig umgekehrt, bei anderen nur um einen geringen Betrag abgestoßen wurde. Drei Gesteinsstücke aus der Bauxitgrube von Stangenrod bei Grünberg im Vogelsberge wurden genauer untersucht und ergaben durch Messung mit einem Galvanometer im Vergleich mit einem kleinen Stabmagneten von bekanntem magnetischen Momente:

Gestein:	Magnetisches Moment im cm-g-sec-System:	Specificher Magnetismus:	Constante Ablenkung der Magnetnadel:
Rotschlackiger Bauxit	21,07	0,047	> 180°
rotschlackiger Bauxit, großes Stück	4,58	0,009	50°
Kleines rotschlackiges Bauxitstück	4,72	0,014	44°

Die magnetischen Eigenschaften müssen bei den Basalten und seinen Zersetzungsproducten auf eine Eisenverbindung zurückgeführt werden. Die Brauneisenerze, die am Vogelsberge aus Basalten hervorgegangen sind (vgl. Auszug dieses Heft S. 290), zeigen nun keine Einwirkung auf die Magnetnadel. Eine Beeinflussung ist nur dann wahrnehmbar, wenn die Basaltstructur und vor allem Olivin noch in dem Zersetzungsproducte vorhanden sind. Je weiter die Eisenhydroxydbildung fortgeschritten ist, um so weniger magnetisch sind die Stücke. Die Bauxite, die eine schwankende, zum Teil aber sehr starke Einwirkung auf die Magnetnadel ausüben, enthalten kein Magneteisen. Auch Titaneisen ist nicht vorhanden oder wirksam. Verf. glaubt dagegen die Olivinkörner, die bei ihrer Zersetzung sich stark bräunen [der Verf. spricht immer von einer Eisenoxydrinde, während es sich wohl meist schon um eine Eisenhydroxydrinde handeln dürfte. Ref.] als Träger der magnetischen Eigenschaften ansehen zu müssen. [Diese Frage scheint mir aber noch nicht hinreichend geklärt. Ref.] Durch Erhitzen bis nahezu an Rotglut wird der Magnetismus völlig und dauernd zum Verschwinden gebracht.

Ref.: Er. Kaiser.

**33. R. Spring** (in München): **Einige Beobachtungen in den Platinwäschereien von Nischnji Tagil** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 13, 49—54).

Die Seifen von Nischnji Tagil liegen ca. 35 km südlich von dem Orte gleichen Namens, sowohl auf dem westlichen als auch auf dem östlichen Abhange des Ural, am Fuße der Berge Solowiewa und Bjelaja. (Die Fundorte sind in dieser Zeitschr. 24, 505, 514; 25, 575; 41, 108 erwähnt.) Das hauptsächlichste, inmitten der Verbreitung von Platinseifen auftretende Gestein ist ein Olivinfels mit einer ringsum verfolgbaren Randfacies von Pyroxenit. Der Olivinfels bildet einen selbständigen Durchbruch in einem Diorit-, Chlorit- und Talkschiefergebiete. Die Olivinfelse sind stark, die Pyroxenite weniger umgewandelt. Die reichsten Seifen sind nun in den Flüssen vorhanden, die im Olivinfels nahe der Grenze zum Pyroxenit verlaufen, während andere Flüsse, die nur in einem der beiden Gesteine auftreten, keine abbaubaren Mengen führen. Die nur im Olivinfelsmassiv auftretenden reichsten Seifen führen niemals Gold oder Quarz. Diese gesellen sich erst in den Seifen hinzu, die weiter von dem Olivinfelsmassive auftreten. In dem verwitterten Olivinfels fand sich auch eine örtliche Concentration, eine eluviale Seife, in kleinen Nestern. Platin in Verbindung mit frischem Olivinfels (bezw. Serpentin) des Ural ist dem Verf. nicht bekannt. Die Feldspatgesteine sollen höchstens Spuren von Platin führen. Die gegenteiligen Angaben sollen auf einer falschen Deutung des Zusammenauftretens von Platin mit anderen Geröllen, wie Olivinfels beruhen. Die Olivinfelsgerölle sind leicht zerreibbar und infolgedessen in weiterer Entfernung von den Olivinfelsmassiven verschwunden, wo dann die anderen, widerstandsfähigeren Gesteine der Umgebung als Gerölle auftreten.

Ref.: Er. Kaiser.

**34. W. Friz (in Odessa): Die nutzbaren Lagerstätten im Gebiete der mittleren sibirischen Eisenbahnlinie** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 18, 55—65).

Beschreibung der Vorkommen fossiler Kohle (Steinkohle, Braunkohle) im Gebiete der sibirischen Eisenbahn zwischen Ob und Irkutsk. An Eisenerzen treten auf: Magneteisenerz: Abakanskoje: reines Magneteisenerz mit nicht seltener Beimengung von Eisenglanz; Irbinskoje: reines Magneteisenerz, das mehr oder weniger der Oberfläche zu in Martit umgewandelt ist; Lagerstätten der Nikolajewsky-Eisenhütte gangartig im Nighni-Udinsky-Bezirk des Gouvernements Irkutsk: Magneteisen mit Beimengung von Eisenspat. Neben diesen noch zahlreiche andere Vorkommen.

Eisenglanz, Minussinsk-Bezirk.

Roteisenerz beim Dorfe Kamenka am Flusse Angara (Enissei-Bezirk).

Brauneisenerz, sehr zahlreiche Lagerstätten, besonders in den kohlenführenden Becken der Jura- und Triasformation.

Eisenspat, sehr verbreitet, besonders den kohleführenden Sedimenten eingelagert. Im Mariinsk-Bezirk beim Dorfe Troizko-Tissulskoje ist das im Hangenden von Braunkohlen lagernde Flötz von thonigem Sphärosiderit stellenweise durch Brand der Kohle in Magneteisenerz umgewandelt.

Eisenvitriol als Durchdringung dünner Schichten in Thonen an den Flüssen Oka und Sirjanowa im Gouvernement Irkutsk.

Eisenkies, concretionär beim Dorfe Busikanowa am Fluß Mura.

Kupfererze im Minussinsk- und Atschinsk-Bezirk des Gouvernements Enissei. Am See Itkul Kupferlasur mit einem Gehalte von 8—22% Cu und mit einem bedeutenden Gehalte an Gold und Silber.

Bleierze an vielen Stellen des Minussinsk- und Atschinsk-Bezirk.

Gold tritt an beiden Abhängen des Gebirges Alatau auf und dehnt sich in breiten Streifen längs des nördlichen Abhanges des Saiangebirges fast bis zum See Baikal hin aus (meist Seifenlagerstätten). Zahlreiche goldführende Quarzgänge im Bezirk Atschinsk und Minussinsk.

Graphit, mehrere Lagerstätten neben dem bekannten Mariinsky-Vorkommen (Alibertsche Gruben).

Ref.: Er. Kaiser.

**35. L. Bauer (in ?): Das Goldvorkommen von Tangkogae in Korea** (Ebenda 69—71).

Die Goldproduction Koreas betrug 1903 dem Werte nach 44362394 Mk. Das Gold stammt wesentlich aus Seifen, in geringer Menge aus primären Lagerstätten. Das bekannteste Vorkommen von Waschgold zu Tankogae, in einem Talkessel in einem kohlenreichen Kalksteine. Das Gold ist ziemlich grobkörnig und von großer Reinheit; einzelne Nuggets bis zu 46 g schwer. Neben Gold tritt auch gediegen Blei auf, das zum Teil mit Gold verwachsen ist. Zum Teil ist das Blei etwas durch Antimon verunreinigt. Das Auftreten des Goldes wird zurückgeführt auf einen Porphyrgang, dessen Quarz gediegen Gold führt.

Ref.: Er. Kaiser.

**36. J. F. Kemp (in New York): Die Lagerstätten titanhaltigen Eisenerzes im Laramie Range, Wyoming, Ver. Staaten** (Ebenda 71—80).

Die Vorkommen liegen im Südosten des Staates Wyoming. Im Gegensatz zu Hague, der angibt, daß die Vorkommen in einem Granit liegen, lieferte Verf. den Nachweis, daß sie in Gangform an einen Labradorit (bezw. Anorthosit) oder basischen Gabbro gebunden sind, ähnlich dem, der die titanhaltigen Magnetite der Adirondackberge im Staate New York begleitet. Die Magnetite enthalten vielfach Einschlüsse grünen Spinells und erinnern damit an den Magnetit-Spinellit von Routivara. Die Erze enthalten ca. 23%  $TiO_2$ . Dort, wo sie an Anorthosit als Ganggestein gebunden sind, haben sie Labradoritkrystalle mit einem Ringe von Spinell, Augit, Hypersthen und Granat eingeschlossen. Wo basische Gabbros die Gangmasse ausmachen, zeigen sich unter dem Mikroskope, im Erze verstreut, reichlich viel Augit, Granat und Olivin. Die Erze, die als Gänge auftreten, sind die Resultate einer besonderen und deutlichen Intrusion.

Ref.: Er. Kaiser.

**87. E. Langguth** (in Euskirchen): **Leucit, als Rohstoff für Kali- und Aluminiumdarstellung** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 18, 80—81).

Leucit läßt sich aus den Leucitbasalten auf trockenem Wege nach Zerkleinerung auf 6—4 mm und Klassierung nach Kornklassen gewinnen. Die Scheidung ist eine elektromagnetische, wobei der Leucit als unmagnetisches Product zusammen mit einer geringen Menge von eisenfreiem Kaliglimmer zurückbleibt. Auch aus den Verwitterungsproducten der Leucitbasalte läßt sich die Abscheidung ausführen. Der Leucit soll sich dann als leicht aufschließbares Mineral zur Kali- und Aluminiumdarstellung eignen.

Ref.: Er. Kaiser.

**88. W. Viebig** (in Siegen): **Die Silber-Wismutgänge von Johanngeorgenstadt im Erzgebirge** (Ebenda 89—115).

In dem stark contactmetamorphosierten Schiefergebirge von Johanngeorgenstadt finden sich concordant eingeschaltet Erzlager, die vorwiegend von Eisenkies gebildet werden (siehe dieses Heft S. 285). Es sind mehrfache, mehr oder weniger bedeutende Kieslager bekannt geworden, von denen einige reich mit Eisenkieskrystallen ausgekleidete Drusenräume geliefert haben. Die zum Teil stark zertrümmerten Lager scheinen einen aus zahlreichen, mehr oder weniger bedeutenden Erzlinsen zusammengesetzten Lagerzug zu bilden. Das Nebengestein, Schiefer, ist häufig mit Eisenkies imprägniert. Dem feinkörnigen bis ins mulmige gehenden Eisenkies sind häufig feinkörniger Quarz und öfter auch Magnetkies (mitunter bedeutende Mittel), Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, auch Eisenglanz, Zinnstein, Arsenkies, Chlorit, Flußspat, Steinmark, Bergmark und Gyps beigemengt.

Die Kieslager werden von mehreren schmalen »Silbergängen« durchsetzt, die zuweilen etwas gediegen Wismuth, Bleiglanz, Weißbleierz, Kupfererz, sowie Silbererze geliefert haben. Uranpecherz fand sich in schönen derben Partien auf dem 20 cm mächtigen »Johanna-Morgengange«, der das etwa 15 cm mächtige Lager der am Zechenhübel, nördlich von Breitenbrunn, gelegenen Grube St. Margareta durchsetzt.

Bergbau geht auf den Erzgängen des Johanngeorgenstadter Bergreviers nur noch auf den der Silberkobaltformation angehörenden »Silber-Wismuthgängen« um. Die Hauptzahl der Gänge (nach H. Müller über 1500) drängt sich im Fastenberge und dem angrenzenden Gebirge auf einen engen Raum zusammen.



Es sind hauptsächlich zwei sich spitzwinklig schneidende Gruppen von Gängen [7—10<sup>h</sup>; 5—7<sup>h</sup>]; Mächtigkeit der wichtigeren Gänge 10—20 cm, doch auch bis 50 cm und darüber.

Gangarten: Quarz, zum Teil in Pseudomorphosen nach Schwerspat und Kalkspat, wonach man annahm, daß die ursprüngliche Gangfüllung aus Kalkspat und Schwerspat bestanden habe, die dann später verkieselt sei. Dolomit (Perlspar, Braunspar.) Selten: Kalkspat, Schwerspat, Flußspat.

Erze. Silbererze: Gediegen Silber dünnplattig, zahn- und haarartig, auch gestrickt; selten Krystalle in den mannigfachsten Gruppierungen vereinigt. Silberglanz derb, auch Krystalle. Rotgültigerz, liches in Begleitung von Silberglanz, Markasit, Schwefelkies, Bleiglanz, Speiskobalt und Chloanthit. Hornsilber derb und krystallisiert {400}. Eugenglanz, Melanglanz, Sternbergit und Ganomatit.

Wismutherze: Gediegen Wismuth, in der Regel fein eingesprengt in einer quarzigen oder hornsteinartigen Gangart, derb in blätterigen und körnigen Aggregaten, meist im Gemenge mit Quarzkörnchen. Wismuthocker.

Uranerze: Uranpecherz meist in Begleitung von Bleiglanz und Kupferkies oder von Wismuth. Es bildet auf dem »Gottes Segen Spar« 6—8 cm mächtige Trümer, gegenüber denen mehrere andere Vorkommen zurücktreten. Das Uranpecherz von Johanngeorgenstadt soll am wirksamsten sein.

Kobalt und Nickelerze: Speiskobalt, Chloanthit, Kobaltblüte, Nickelblüte, Rotnickelkies, Millerit.

Von geringer bergmännischer Bedeutung sind Bleiglanz, Zinkblende, Eisenkies, Markasit, Kupferkies, Arsenkies.

Paragenetische Verhältnisse: Nach Müller unterscheidet Verf. folgende Mineralgenerationen: 1) Erze der »kiesig-blendigen Bleierzformation«. 2) Körniger Quarz und Hornstein. Kobalt-Nickelerze. Gediegen Wismuth. 3) Markasit. Edle Silbererze. Wismuthglanz, Wismuthblende und Wismuthocker. 4) Zersetzungsproducte: Hornsilber, Ganomatit, Kobalt-, Nickel- und Arsenblüte, Eisensinter, Gips und Kalksinter.

Der Structur der Gangausfüllung nach sind Vorkommnisse von symmetrisch-lagenförmiger Gangstructur (Frisch Glück Spar: Salbänder Quarz, Mitte Leberkies, Rotgültigerz, Glaserz; Gideon Spar: Salbänder braune Blende und Bleiglanz gemengt, nach der Mitte zu Leberkies, als innerstes Glied zwei Streifen von Strahlkies), von Breccienstructur, sowie von einer vorherrschend richtungslos-massigen Structur zu unterscheiden.

Primäre Teufenunterschiede ließen sich nicht nachweisen. Secundäre Teufenunterschiede zeigen auch hier die edelsten Erze in einer Zone, zwischen dem primären unveränderten Teile des Ganges und der das Ausgehende bildenden sogenannten Oxydationszone. In dieser Cementationszone treten Silberglanz und Rotgültigerz als wichtigste Erze auf.

Im Contact mit einem feinkörnigen, dünnblätterigen Schiefer, der sich durch Armut an Quarz sowie durch häufige Eisenkiesimprägnationen auszeichnet, ist eine Veredelung eingetreten, was auf den ausfällenden Einfluß der in den Schiefen reichlich enthaltenen Kiese zurückgeführt wird.

Genetisch werden die Erzgangvorkommen von Johanngeorgenstadt als Absätze juveniler Thermen aufgefaßt.

Ref.: Er. Kaiser.

39. A. Maceo (in Staßfurt): **Südafrikanische Diamanten** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 13, 146—147).

Verf. gibt einige nähere Notizen über den Cullinan-Diamanten (vgl. diese Zeitschr. 43, 617) und sein Vorkommen.

Er bespricht sodann das Auftreten von blue ground in Deutsch Südwest-Afrika, das in mehreren Punkten in der Form von »pipes« auftritt, an manchen Stellen aber in der Form des an der Luft nicht verwitternden »hard blue«. Es ist noch nicht sicher, ob ein angeblich bei Bersaba im Schutzgebiete befindener, in der geologischen Landesanstalt zu Berlin aufbewahrter Diamant wirklich von einem der Vorkommen Deutsch Südwest-Afrikas herrührt.

Ref.: Er. Kaiser.

40. W. Friz (in Odessa): **Über ein Asbestvorkommen im Kaukasus** (Ebenda 153—155).

Nach Angaben von A. E. Zeitlin wird über eine Asbestlagerstätte beim Dorfe Bshinewi im Scharopansk-Bezirk des Gouvernements Kutaïs berichtet. Der Asbest tritt in 2,5—7,5 und mehr cm Mächtigkeit in gelbgrauem an Thon und Glimmer reichen Schiefen, zum Teil auch in Talkschiefern auf. Der Asbest ist stengelig fasrig, dünnspaltend, zum Teil spröde.

Ref.: Er. Kaiser.

41. H. Münster (in Bonn): **Die Brauneisenerzlagerstätten des Seen- und Ohmtals am Nordrande des Vogelsgebirges** (Ebenda 242—258).

Die Brauneisenerze stehen im Gegensatze zu der normalen Verwitterung des Basaltes. Die Erze ruhen mit scharfer Grenze dem Basalte auf, der aber seinerseits auch schon Veränderungen zeigt. Die Grenze zwischen Basalt und Erz ist unregelmäßig wellig. Im Basalte der Grube Hoffnung bei Stockhausen liegt ein bis 4 m mächtiges Lager derben »Stückerzes«. Das auf dem Basalte liegende Erz wird als »Wascherz« bezeichnet und besteht in der Hauptsache aus einer mit Brauneisenerzschnüren und -bändern durchzogenen Masse, scheinbar thonigen Gebilden von gelber bis gelbroter oder graublauer Farbe, wobei die gelblichen Töne mehr in den oberen, die blaugrauen Töne mehr in den unteren Teilen des Lagers sich finden, was auf eine äußere, ihrer Mächtigkeit nach sehr schwankende Verwitterungszone zurückzuführen ist (höhere Oxydation des Eisens).

Im oberen Teile des Lagers finden sich häufig sichtlich umgelagerte Partien mit vereinzelt kugeligen Bauxiten mit Basaltstruktur.

Das ganze Lager wird von Brauneisenerzbändern durchzogen, die in ihrer Richtung und Anordnung noch die Absonderungsklüftungen des Gesteines erkennen lassen, aus dem das Erzlager entstand. Die einen zeigen noch deutliche Basaltabsonderungen und Klüftungen und sind aus diesen hervorgegangen (Basaltstruktur). Die zweiten zeigen unregelmäßige Erzschnüre und -bänder, die wohl nur als Breccienstruktur zu deuten sind. Weniger häufig sind Erzschnüre, die auf Basaltuffe zurückzuführen sind (Tuffstruktur).

Die vom Verf. angestellten chemischen Untersuchungen zeigten, daß in der gesamten Lagermasse (also Erz und thoniges Zwischenmittel) Kalk und Magnesia nur in ganz geringen Mengen vorhanden sind, daß Eisenoxydul bei dem in Säure löslichen Teile nicht nachzuweisen, bei dem in Säure unlöslichen Teile nur in geringen Mengen vorhanden ist. Sämtliche untersuchten Proben zeichneten sich durch erheblichen Titansäuregehalt (2—3%) aus. Der Gehalt an Thon-

erde und Eisenoxyd erscheint im Verhältnis zum Kieselsäuregehalt sehr beträchtlich. Die thonigen Zersetzungsproducte des Basaltes, in denen das Erz in Schnüren und Adern auftritt, müssen nach den Analysen ein Thonerdehydrosilicat enthalten, neben dem aber auch noch das Thonerdehydrat (Bauxitbildung) eine Rolle spielt.

Die Umwandlung der Basalte ergibt sich aus den folgenden Analysen:

I. Durchschnittsanalyse der basischen Strombasalte am Ostabhange des Vogelsberges.

II. Haufwerk (erz- und thoniges Zwischenmittel) der Grube Hoffnung bei Stockhausen.

III. Haufwerk der Grube Sophie Antonie bei Mücke.

	I.	II.	III.
$SiO_2 + TiO_2$	47,5	22,64	27,74
$CaO$	11,0	0,35	0,34
$MgO$	8,8	0,30	0,20
$FeO$	10,3	0,28	0,22
$Fe_2O_3$	2,5	44,44	33,98
$Al_2O_3$	13,0	18,55	21,47
$H_2O$	2,4	16,28	15,77
$K_2O + Na_2O$	4,5	nicht bestimmt	
	100,0	99,78	99,69

Es muß eine Fortführung einzelner Bestandteile und eine Zuführung von Eisen stattgefunden haben. Diese Zuführung wird auf Thermen zurückgeführt, die auf den N—S und SO—NW verlaufenden, die Erzvorkommen abscheidenden Spalten aufgestiegen sein sollen. Die Breccienstruktur zeigenden Lager verdanken derartigen Spalten ihre Entstehung.

Ref.: Er. Kaiser.

**42. H. Merensky (in ?): Die goldführenden Erzvorkommen der Murchison Range im nordöstlichen Transvaal** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 18, 258—264).

In den Chloritalkschiefern, Amphiboliten und Quarziten der Murchison Range treten zwei Gangzonen auf, von denen die eine (Antimony belt) im Quarz goldhaltigen Antimonit, Kupfer- und Eisenkies, Freigold in grober Entwicklung führt. Letzteres ist in den oberen Teufen angereichert. Die Gangzonen, d. h. die verschiedenen Gangspalten und die von diesen aus umgewandelten und gleichzeitig imprägnierten Nebengesteinsmassen erreichen 70 m Mächtigkeit. Die zweite Gangzone zeigt zum Teil dieselben Erscheinungen wie die erste, zum Teil aber sind die Erze eng mit Amphibolitgesteinen verknüpft. In diesen treten an Quarz reiche Massen mit vielen Aktinolithnadeln und goldhaltigen Kiesen (besonders Eisenkies) auf. Diese Vorkommen werden als Contactlagerstätten gedeutet, die wahrscheinlich durch Metamorphose von kalkhaltigen Zonen entstanden sind, die den krystallinen Schiefern eingelagert waren.

Ref.: Er. Kaiser.

**43. Fr. Kossmat und C. v. John (in Wien): Das Manganeisenerzlager von Macskamező in Ungarn** (Ebenda 305—325).

Das Manganeisenerzvorkommen, welches im Hangenden des Marmorzuges von Macskamező dem gegen den Laposfluß fallenden Glimmerschiefer parallel

eingeschaltet ist, hat seine Hauptentwicklung in dem über 700 m langen westlichen Teile der Lagerzone, besonders zwischen dem Valea Frintura und Borta; von geringerer Ausdehnung und Bedeutung ist der östliche Abschnitt, der im Kopatakagrabben aufgeschlossen ist. Die krystallinische, deutlich (z. B. durch Abwechslung von Magnetit oder Manganspat mit Silicaten) geschichtete Lagermasse besteht aus Dannemorit, Knebelit, Spessartin, zusammen mit Lagen und Putzen von Manganspat, local auch von Mangan-Magnetit; Apatit zusammen mit den Silicaten. Secundäre Umwandlungsproducte sind unter dem Einflusse der Luft und der Tagwässer entstanden: Manganspat lieferte wegen seines Eisengehaltes Braunstein, auch Manganit und Pyrolusit. Gemenge von Magnetit und Manganspat lieferten Limonit neben Braunstein. Die Silicate lieferten Quarz oder Jaspis, Mangan- und ockerige Eisenerze. Selten sind Barytkrystalle in dieser Umwandlungszone.

Die Vorkommen werden in bezug auf ihre Genesis mit den von Vogt (Ausz. diese Zeitschr. 41, 302) beschriebenen regionalmetamorphen Eisenerzlagerern im nördlichen Norwegen verglichen und damit als ursprüngliche Sedimentärlagerstätten aufgefaßt, die gleichzeitig mit der Metamorphose der einschließenden Schichten die Beschaffenheit der krystallinischen Lagermasse erhielten und später unter dem oxydierenden Einflusse der Luft und der Tagwasser die secundären Umwandlungen durchmachten, welche zur Bildung der Braunsteinlimonitstöcke führten. Vergleichsweise wird auch ein Manganeisenerzvorkommen besprochen, das bei Eisnern in Krain als 1—2 m mächtige Einlagerung in paläozoischen Thonschiefern auftritt und durch feine schieferige Zwischenmittel in dünnplattige Schichten geteilt ist.

Nach den mikroskopisch-chemischen Untersuchungen von C. v. John sind in den krystallinischen Lagermassen, aus denen durch Verwitterung die Manganeisensteine hervorgegangen sind, enthalten: Manganeisenolivin (Knebelit), Manganhornblende (Dannemorit), Apatit, meist etwas Manganthonerdegranat (Spessartin) und wechselnde Mengen von Manganspat und Magnetit. Vorwalten von Knebelit bedingt olivgrüngraue Farbe, fettglänzenden Querbruch bei feinkörniger oder dichter Structur. Die an Dannemorit reicheren hellfarbigeren Gesteinsvarietäten lassen dieses Mineral deutlich hervortreten. In diesen Partien tritt der Granat idiomorph {110} auf. Knebelit erscheint nie idiomorph, sondern immer in mehr oder weniger großen, unregelmäßig geformten Körnern (vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, deutlich nach {010}, unvollkommen nach {100} in kurzen groben Rissen). Dannemorit bis 1 cm lang, in am Ende schieferigen, von {110} begrenzten nadelförmigen Individuen, die mitunter auch {100} erkennen lassen. Sehr schön polysynthetische Zwillinge nach {100}.

Die Bildung aller genannten Mineralien muß gleichzeitig erfolgt sein.

Zur chemischen Untersuchung wurden die Hauptbestandteile Knebelit und Dannemorit aus granatfreien Partien der Lagermassen mit mäßig verdünnter Salzsäure in der Wärme isoliert. Dadurch wurden Apatit, Magnetit (nur in geringen Mengen vorhanden) und Knebelit vollkommen aufgeschlossen. Der größte Teil der aus dem Knebelit stammenden Kieselsäure blieb im unlöslichen Teile zurück, konnte aber durch Behandlung dieses Teiles mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme gewonnen werden. Der dann zurückbleibende Rest konnte als der in der Lagermasse vorhandene Dannemorit angesehen werden.

Für den Knebelit ergab sich an zwei verschiedenen Proben aus dem Kopatakagraben die Zusammensetzung unter I. und II.; III. gibt die Zusammensetzung einer Probe vom Frinturatagbau; IV. die theoretische Zusammensetzung.

	I.	II.	III.	IV.
$\text{SiO}_2$	29,92	30,12	30,16	29,56
$\text{MnO}$	25,64	23,20	24,20	34,97
$\text{FeO}$	42,57	43,77	41,46	35,47
$\text{CaO}$	0,40	0,69	2,34	—
$\text{MgO}$	1,47	2,22	1,84	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Dannemorit zeigte in zwei Proben vom Kopatakagraben die Zusammensetzung unter I. und II., in einer Probe vom Frinturatagbau die unter III.,

	I.	II.	III.
$\text{SiO}_2$	49,58	48,98	48,78
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,53	0,56	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,05	1,79	—
$\text{FeO}$	25,50	28,50	28,38
$\text{MnO}$	10,81	9,75	11,09
$\text{CaO}$	2,93	2,15	2,53
$\text{MgO}$	9,60	8,45	9,22
	100,00	100,18	100,00

was sehr gut mit der Formel  $\text{SiO}_3(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})$  übereinstimmt.

Das Erz dieser silicatischen Massen muß ein Manganomagnetit, vielleicht Jacobsit sein, dem sich noch andere Manganerze wie Psilomelan oder Manganit zugesellen. Die verschiedenen Analysen lassen jedoch eine wechselnde Zusammensetzung erkennen. Der Granat besitzt die Zusammensetzung  $\text{SiO}_2$  35,85,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18,86,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,23,  $\text{FeO}$  13,45,  $\text{MnO}$  26,68,  $\text{CaO}$  2,85,  $\text{MgO}$  0,24; Summe 100,16, entsprechend einem Spessartin  $\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{Mn}_3$ , worin nur ein Teil des Mangans durch Eisen vertreten ist.

Ref.: Er. Kaiser.

44. O. Stutzer (in Freiberg i. Sa.): Die »Weiße Erden Zeche St. Andreas« bei Aue. Ein Beitrag zur Frage nach der Genesis der Kaolinlagerstätten (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 18, 333—337).

Verf. gibt zunächst die Hauptunterschiede zwischen der Kaolinisierung und der normalen Verwitterung der feldspatreichen Gesteine wieder, auf die Rösler (vgl. Ausz. diese Zeitschr. 40, 405—409) früher aufmerksam gemacht hatte. Diese Tabelle möge ihrer Übersichtlichkeit wegen auch hier wiedergegeben werden.

Erscheinungen bei der Verwitterung	Erscheinungen bei der Kaolinisierung
1. Beginn mit einer mechanischen Auflockerung als Folge der Einwirkung atmosphärischer Gewässer und Temperaturdifferenzen. Nebenher in weitaus geringerem Maße: chemische Zersetzung.	1. Keine mechanische Auflockerung. Die chemische Zersetzung (ausschließliche Ursache der Kaolinisierung) beginnt in noch völlig festem Gesteine, so daß sich die Structur des ursprünglichen Gesteines erhalten hat.

Erscheinungen bei der Verwitterung	Erscheinungen bei der Kaolinisierung
2. Von der Höhenlage zeigt die Anhäufung der Verwitterungsproducte gewisse Abhängigkeit.	2. Von der Höhenlage zeigen die Kaolinlagerstätten keine Abhängigkeit.
3. Eine Abnahme nach der Tiefe wird stets beobachtet.	3. Eine Abnahme nach der Tiefe ist noch nie mit Sicherheit bei den primären Kaolinlagern festgestellt.
4. Die Grundmasse fällt zuerst der Zerstörung anheim, dann die Feldspateinsprenglinge.	4. Die Feldspateinsprenglinge werden zuerst kaolinisiert, dann erst wird die Grundmasse zerstört.
5. Bei den Feldspäten wird der <i>Ca</i> - und <i>Na</i> -Gehalt gelöst und fortgeführt; der <i>K</i> -Gehalt bleibt [zum größten Teile. Ref.] erhalten und wird in der Ackerkrume erst durch Organismen entzogen.	5. Bei den Feldspäten wird nicht nur der <i>Ca</i> - und <i>Na</i> -Gehalt entfernt, sondern auch der <i>K</i> -Gehalt. Die Umwandlung ist hier intensiver.
6. Bei der Verwitterung entsteht kein Kaolinit.	6. Bei der Kaolinisierung entsteht Kaolinit.
7. Apatit und Zirkon verwittern nicht.	7. Apatit und Zirkon werden zersetzt.
8. Biotit wird gebleicht (Eisen ausgezogen), Eisenerze, Monazit und Hussakit werden zersetzt (in Oxyde und Hydroxyde).	8. Biotit, Eisenerze, Monazit und Hussakit häufig noch frisch.
9. Neubildungen von Eisenspat, Turmalin, Eisenkies, Topas, Flußspat usw. werden nie beobachtet.	9. Neubildungen von Eisenspat, Turmalin, Eisenkies, Topas, Flußspat usw. werden häufig beobachtet.

Das jetzt nicht mehr ausgebeutete Kaolinlager von Aue zeigte sich als nicht mit der Oberfläche in Berührung stehend, sondern als eine Haube auf einem Granit, die von einer 6—8 m mächtigen Schieferhülle bedeckt wird, die selbst nicht zersetzt ist. Es kann deshalb auch nicht der darunter befindliche Kaolin etwa aus einer oberflächlichen Verwitterung hergeleitet werden. Das Kaolinlager ist nun auf einen »pegmatitischen Stockscheider« beschränkt, der den Granit von der Schieferhülle trennt. Zusammensetzung des Auer Kaolin nach einer Analyse der königl. sächs. Porzellanmanufactur in Meißen:  $\text{SiO}_2$  48,98,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37,01,  $\text{K}_2\text{O}$  —,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,71,  $\text{TiO}_2$  0,03,  $\text{CaO}$  0,24,  $\text{MgO}$  0,21, Glühverlust 12,50; Summe 99,68.

Verf. schließt aus den alten Angaben, daß die Theorie von Rösler (diese Zeitschr. 40, 409) der pneumatolytischen Entstehung der Kaoline auf das Auer Kaolinlager sehr wohl und auch auf alle andern Kaolinvorkommen anzuwenden sei.

Ref.: Er. Kaiser.

45. Fr. Slavík (in Prag): Gold und seine Begleitminerale in der Umgebung von Pisek (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 18, 352).

Die Stadt Pisek (= Sand) in Südböhmen hat ihren Namen von den Goldwäschereien, deren Spuren längs des Otavaflusses in weiter Ausdehnung noch heute zu sehen sind. Die Wäschereien waren bis zum 17. Jahrhundert im Be-

triebe; spätere Wiederbelebungsversuche waren erfolglos. Dieses Seifengold wird von der im oberen Flußgebiete der Otava unter dem Böhmerwalde gelegenen, einst an Berggold reichen Gegend von Bergreichenstein abgeleitet. Das Gold ist in den Sanden begleitet von Rutil, ~~Magnetkies~~, Titaneisen (diese vorwiegend), von rotem Granat, gelbem und braunem Monazit, Zirkon, sowie den spärlicher auftretenden Rubin, Xenotim, Cyanit, Spinell, Anatas, Turmalin, Titanit. Das in kleinen Blättchen, spärlich auch in Körnchen auftretende Gold steigt mit dem Gehalte des Sandes an Monazit. — Seifengold soll auch noch zu Havirky, 4 km südöstlich von der Stadt Pisek, gewonnen worden sein.

Ref.: Er. Kaiser.

**46. Br. Baumgärtel (in Claustal): Beitrag zur Kenntnis der Kieslagerstätten zwischen Klingental und Graslitz im westlichen Erzgebirge (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1905, 18, 353—358).**

In einem gewissen Gegensatz zu den verschiedenen früheren Beschreibungen (vgl. dieses Heft, S. 285) zeigt Verf., daß in dem Gebiete zwei verschiedene Erzvorkommen auftreten. Die einen sind concordant den Schiefen eingelagert, zeigen eine bis ins feinste gehende dünnsschichtige Wechsellagerung von Schiefen und Erz. Andere dagegen zeigen eine deutlich durchgreifende Lagerung, sind also gangförmig. In den ersteren tritt Kupferkies zurück, in den letzteren hervor. In den letzteren treten häufig Drusenminerale im kristallisierten Zustande auf; Magnetkies, Kupferkies, Arsenkies, Zinkblende, Antimonit, Eisenspat, Braunspar, Quarz, Kalkspat, Chlorit, und ein naktähnliches Mineral. Diese Gänge gehen auch in Lagergänge über. In enger räumlicher Verbreitung kommen im Klingental-Graslitzer Segen-Gotteslager die schichtige und die gangartige Form neben einander vor. Das Erzlager soll auf die Ausfällung der Erze auf der Gangspalte eingewirkt haben.

Ref.: Er. Kaiser.

**47. R. Pilz (in ?): Die Bleiglanzlagerstätten von Mazarrón in Spanien (Ebenda 385—409).**

Mazarrón liegt in der Nähe von Cartagena an der Südostküste Spaniens. Das aus Muscovitschiefern und Phylliten, Kalksteinen und Dolomiten bestehende kristalline Grundgebirge wird von tertiären Eruptivgesteinen (Dacit, Andesit) durchbrochen. In der Nähe des Contactes treten stellenweise Gypstrümer, sowie unregelmäßige Nester und Stöcke von Brauneisenerzen auf, in denen die Eisenerze von silberhaltigem Cerussit und Bleiglanz, auch silberhaltigem Kupferglanz, Malachit und Azurit begleitet werden.

Die Bleiglanzlagerstätten zerfallen in a) Gänge im Dacit, b) Gänge in den vom Eruptivgesteine eingeschlossenen Glimmerschiefer-, Amphibolit-, Dolomit- und Quarzschollen, c) Gänge im Contact zwischen Dacit- und Urgebirgsschollen. Die Gänge im Eruptivgesteine sind als Ausfüllungen von Contractionsrissen oder als Folge von Gebirgsbewegungen anzusehen.

Als Gangarten übertreffen Eisenspat, Braunspar und Dolomit alle anderen an Menge; daneben treten Schwerspar, Quarz, Gyps und als Neubildung Mendospat (Natronalaun) in nadelförmigen oder schwammartigen Gebilden auf den Wänden der Grubenbaue auf.

Das Haupterz der Gänge, Bleiglanz, ist selten kristallisiert. Der Silbergehalt nimmt zu, je mehr Eisenspat der Gang enthält. Höchste Silbergehalte an besonders ausgesuchten Bleiglanzstücken:

Gang:	Teufe:	Structur des Bleiglanzes:	Gangart:	Gehalt an Ag pro Tonne Blei:
Fabiano	180 m	grobkörnig	Eisenspat	6,687 g
San Jorge	200 m	feinkörnig	Quarzit	3,384 g
Romano	230 m	grobkörnig	Eisenspat	5,625 g
Prodigio	500 m	grobkörnig	Perlspat	3,031 g

Zinkblende tritt nur in den oberen Teufen auf, mit sehr geringem Silbergehalte. Weit verbreitet Eisenkies und Markasit mit höherem Silbergehalte. In den oberen Teufen der Gänge tritt Magneteisenerz massenhaft auf. Derber feinschuppiger Eisenglanz auf Grube San Carlos. Gediegen Quecksilber auf dem Bleicarbonat führenden Gänge der Grube Recuperada zusammen mit gediegen Silber.

Primäre Teufenunterschiede. In den oberen Teufen bis zu 180 m finden sich: Bleiglanz, Zinkblende, Eisenkies und Markasit, Eisenspat, Magnetit, Schwerspat, Braunspat, Quarz, Perlspat, in den unteren Teufen: Bleiglanz, Eisenkies und Markasit, Eisenspat, Perl- und Braunspat, Zinkblende und Kupferkies.

Ref.: Er. Kaiser.

**48. R. A. Redlich (in Leoben): Der Kupferbergbau Radmer an der Hasel, die Fortsetzung des steirischen Erzberges (Bergbau Steiermarks VI. Leoben 1905, 1—34).**

Die paläozoischen Gebilde des Radmer Tales werden durch Grauwacken, schwarze bis graue Schiefer und Kalke vertreten. Die Grauwacken, welche v. Foullon und Vacek als Blasseneckgneiß bezeichneten, lassen zum Teil schon makroskopisch ihren klastischen Charakter erkennen. Die Schiefer bestehen hauptsächlich aus Sericit und Quarz, führen aber neben Rutil auch noch Turmalin. Discordant über den Grauwacken und Schiefen liegen Kalke von schwarzer, weißer und grauer Farbe, die sich oft durch einen feinen Glimmerbelag auf den Schichtflächen auszeichnen.

In der Grauwacke und den schwarzen Schiefen des Plöschstollens kommen Gänge von Ankerit, Quarz und Kupferkies vor, welche die Schichtung verqueren und nächst welchen die Schiefer gebleicht wurden, so daß sie den lichten Sericitschiefern des Erzberges und der Mitterberge Gänge gleichen. Dieselben Erze treten außerdem aber auch stock- und lagenförmig im Kalk auf, so u. a. im Kammerlgraben, wo eine Kiese und Fahlerze führende Ankeritmasse zwischen Schiefer und Kalk aufgeschlossen wurde. Da nun u. a. auch in Altenberg und Gollrad Scharungen von Gängen mit einem Lager bekannt sind, das bereits Miller als gleichalterig mit den Gängen betrachtete, liegen ähnliche Verhältnisse wahrscheinlich auch am Erzberge vor. Die Annahme einer metasomatischen Entstehung dieser Erzablagerung ist daher nicht unbegründet.

Speziell in der Radmer, über deren Bergbau Redlich wichtige geschichtliche und Produktionsnachweisungen mitteilt, kommen außer Kupferkies und Fahlerz noch Zinnober, Quecksilber, Azurit, Malachit, gediegen Kupfer und Cuprit vor.

Ref.: R. Canaval.

**49. W. A. Humphrey (in München): Über einige Erzlagerstätten in der Umgebung der Stangalpe (Jahrb. k. k. geol. Reichsanstalt 1905, 349—364)**



In der Umgebung der Stangalpe sind vertreten: Glimmerschiefer mit Gneiß wechsellagernd und von granitischen Injectionsgängen durchsetzt, Kalke und Dolomit, Conglomerate und Phyllite.

Der Gneiß ist im allgemeinen sehr quarzreich und zeigt eine ausgesprochen gebänderte Structur. Ein typischer Augengneiß aus einem feinkörnigen, etwas kataklastischen Quarzaggregate bestehend, dessen Augen eine perthitische Durchwachsung von Orthoklas und Plagioklas bildet, steht im oberen Kremsgraben an. Übergänge von Gneiß in Glimmerschiefer sind an der Straße Leoben-Kremsbrücke zu beobachten.

Die Farbe des Glimmerschiefers variiert von grünlichweiß bis dunkelgrün und braun. Glimmerschiefer von Dornbach bei Gmünd besteht aus kataklastischen Bändern von Quarz, welche durch Membranen von Muscovit und Chlorit getrennt sind, ferner aus Magnetit, Zirkon, Apatit, Rutil, Titanit, Turmalin und Carbonaten.

Glimmerschiefer von Turrach, zwischen Kalk und Gneiß, zeigt Sandsteinstructur. Neben den wenig kataklastischen, gerundeten und von Sericit umgebenen Quarzkörnern, kommen noch Muscovit, Rutil, Zirkon, Apatit und Turmalin vor.

Im Radelgraben tritt in dem Glimmerschiefer ein Antigoritserpentin auf und im Lobengraben kommt ein dunkelgrüner Schiefer vor, der den Charakter eines metamorphischen basischen Eruptivgesteines besitzt.

In den Phylliten werden stark kataklastische Quarzlagen von Membranen aus lichtem Glimmer und Chlorit durchzogen. Turmalin ist local reichlich vertreten.

Die Conglomerate besitzen ein kieseliges, etwas sericitisches Cement, das in den Gesteinen vom Turracher Sec Zoisit, Epidot, Schwefelkies und Turmalin beherbergt. Schwarze Thonschiefer in diesen Conglomeraten enthalten carbonische Pflanzenreste.

Kalk aus dem Hangenden des Turracher Erzlagers besteht zum größten Teile aus feinkörnigem Kalkspat mit intensiver Mörtelstructur, wogegen eingeschlossene Quarzkörner nur ausnahmsweise kataklastisch sind. Dolomit aus dem Liegenden und den Zwischenmitteln dieses Lagers läßt stark kataklastische Dolomitkörner mit deutlicher Zwillingslamellierung erkennen und Dolomit von Dornbach führt stark bestaubte Kalkspatkörner, welche wahrscheinlich Crinoidenreste darstellen.

Die Eisensteinvorkommen von Rohrerwald, Steinbach, Grünleiten und Schönfeld enthalten Brauneisenstein, jene von Altenberg und Neuberg Eisenspat. Magnetit, Schwefelkies und Bleiglanz treten in diesen Lagern auf.

Die Brauneisensteinlager gehen nach der Tiefe in Kalk über, der viel Schwefelkies eingesprengt enthält. Das Nebengestein dieser Lager ist fast ausschließlich Kalk, wogegen die Eisenspatlager hauptsächlich von Dolomit und nur im Hangenden von Kalk begleitet werden.

Von geringerer Wichtigkeit sind das Vorkommen von Kupferkies, Bleiglanz und Schwefelkies auf einem Quarzgange im Radelgraben, von Roteisenstein in den Bockalpen, dann von Fahlerz und Kupferkies in dem stellenweise in Magnetit übergehenden Dolomit des Kupferbaues bei Turrach.

Die petrographischen Verhältnisse, insbesondere die weite Verbreitung des Turmalins in den Gesteinen sowie die vollständige Concordanz der Schichten

sprechen dafür, daß es sich im vorliegenden Falle um ursprünglich sedimentäre Ablagerungen handelt, welche von unten her eine Metamorphose erlitten haben, die durch Intrusion des Centralgranits bewirkt wurde. Thermale Prozesse, welche letztere begleiteten, haben dann die Erzablagerungen gebildet, so daß diese den Stempel epigenetischer Entstehung an sich tragen.

Ref.: R. Canaval.

**50. R. Canaval** (in Klagenfurt): **Das Kiesvorkommen am Laitenkofel ob Rangersdorf im Mölltale** (Jahrb. naturhist. Mus. Kärnten 1905, 27, 417—423).

Es handelt sich um ein aufgelassenes Bergwerk, aus welchem man nach Haldenstücken wahrscheinlich Kupferkies, der mit Magnetkies einbrach, gewonnen hat. Die Erze erfüllen Gangtrümer in einem schiefrigen Hornblende führenden Gesteine, das von glimmerreichem Gneiß begleitet wird, und welches aus Amphibol, Chlorit, Feldspat, Titanit, Granat, Zoisit, Quarz, einem opaken Erz (wahrscheinlich Schwefelkies), Rutil und Apatit besteht. Alle diese Komponenten sind jedoch nicht regellos miteinander verbunden, sondern treten in zwei Gruppen auf, von welchen die ältere durch frischen Orthoklas, gemeine Hornblende und Titanit, die jüngere dagegen durch zersetzten Orthoklas, Chlorit, Granat und Zoisit charakterisiert wird.

Der Magnetkies ist nach den vorliegenden, leider schon recht verwitterten grobblättrigen Stücken polar-magnetisch. Allerdings lassen Haldenstücke auch in anderen Fällen eine stärkere Polarität erkennen, als solche aus einem frischen Anbruche, was vielleicht auf Blitzschläge zurückzuführen wäre.

Aktinolithartige Hornblende ist hier als Gangfüllung von Interesse; Stelzner bestreitet zwar, daß Aktinolith jemals auf echten Erzgängen angetroffen worden sei. Echte Gänge liegen nun gewiß auch bei dem Kiesvorkommen am Laitenkofel nicht vor, wahrscheinlich aber sogenannte Primärtrümer (vgl. Groddeck), welche vor der Verfestigung des Gesteines entstanden. Die Prozesse bei der Umwandlung des Nebengesteines sind wahrscheinlich recht complicierte gewesen, denn die Stelle des Quarzes scheint vorher ein anderes Mineral eingenommen zu haben, das später verdrängt wurde.

Ref.: M. Weber.

**51. H. Baumhauer** (in Freiburg, Schweiz): **Die Mineralien des Binnentales** (Bull. de la Murithienne, Soc. valaisanne d. sc. nat. 1905, 35—49).

Man unterscheidet zweckmäßig: 1) Gneiß- und Schiefermineralien, 2) Dolomitmineralien.

Die meisten Mineralien der ersten Gruppe werden in von Lehm angefüllten Felsspalten hinter Quarzbändern gefunden, aber nur, wenn diese die Schicht durchqueren, und nicht, wenn sie ihr gleichlaufend sind. Im Lehm trifft man Bergkrystall, Rauchtöpas, Amethyst, Adular und Dolomitkrystalle, im Gestein verwachsen Granat, Hornblende und Diopsid. Im Quarz verwachsen findet man meistens Rutil, besonders wo Quarz mit Schiefer sich vereinigt und der Schiefer eine schwarzblaue Farbe hat. Ferner treten in den Schiefen auf: Albit, Sphe, Eisenglanz, Chlorit, Epidot, seltener Apatit und Pyrit, ferner Turmalin, Asbest, Granat, Stilbit, Turnerit und endlich selten Xenotim zusammen mit Anatas.

Im Dolomit des Lengenbaches finden sich zunächst Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz, Realgar und Auripigment. Das größte Interesse erwecken die verschie-

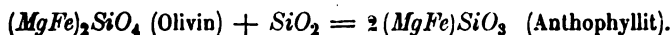
denen Bleisulfarsenite: Jordanit, Dufrenoyzit, Rathit, Baumhauerit, Liveingit und Skleroklas; von ihnen wird nur der Jordanit noch an einem anderen Orte (Nagyag in Siebenbürgen) angetroffen, während für die anderen das Binnental die einzige Fundstelle der Welt bildet. Es scheint übrigens, als ob in den verschiedenen Schichten des weißen Dolomites diese Bleisalze ungleichmäßig verteilt seien, so daß die Mineraliensucher dort in den auf einander folgenden Jahren leicht verschiedenartige Krystalle gewinnen. Ferner kommt vor Binnit, selten Seligmannit, dann Bergkrystall, Rutil, wasserhelle Dolomitkrystalle, Baryt, Hyalophan, Adular, Fuchsit, Tremolit und selten grüner Turmalin.

Ref.: M. Weber.

52. F. Cornu und A. Himmelbauer (in Wien): *Mineralogische Notizen* (Mitteil. des naturwiss. Vereines Wien 1905, 8, 9—19).

1. Valentinit von Procchio (Elba). Weißer, körniger, metamorpher Kalk wird von einem wenig mächtigen, Antimonerze führenden Quarzgänge durchsetzt; die einbrechenden Minerale sind Pyrit, Antimonit, Antimonocker und Valentinit, also die Mineralgesellschaft der quarzigen Antimonformation. Neu ist hier der Valentinit, welcher, wie der Antimonit, in dem Gangquarze eingewachsen in lebhaft diamantglänzenden graulichweißen Partien und in Gestalt kleiner Schüppchen erscheint, die in Hohlräumen zur Entwicklung gelangt sind.

2. Anthophyllit aus dem Biotitgranit von Fonte del Prete (Elba). Im Biotitgranit eingebettete rundlich gestaltete Stücke erweisen sich aus einer ungefähr 4 cm dicken Schicht von feinfaserigem, seidenglänzendem Anthophyllit zusammengesetzt. Die in ihrem Inneren meist hohlen Stufen sind außen von einer dünnen Hülle von Biotit umgeben. Diese Gebilde sind außerordentlich ähnlich den von Becke beschriebenen, in Anthophyllit und Anomit umgewandelten Olivinfelsschollen aus der Grenzzone zwischen Gneiß und Dioritschiefer von Dürrenstein und Weißkirchen (an der Donau), ebenso dem Anthophyllitvorkommen von Hermannschlag in Mähren (Tschermak) und aus der Umgebung von Linz (Commenda). Auch hier stehen in unmittelbarer Nähe des Granites von San Piero ältere Serpentine an, welche Einschlüsse von peridotitischen Gesteinen geliefert haben, wobei durch Einwirkung der Kieselsäure des granitischen Magmas auf den Olivin sich Anthophyllit bildete, ungefähr nach der Gleichung:



3. Die Minerale der Graphitlagerstätte von Regens bei Iglau. Gelegentlich eines Schurfversuches auf Graphit fanden sich im Quarz-Graphitschiefer eingeschlossen schuppige Aggregate von Graphit; ferner auf den Klüften eines pegmatitischen Gesteines Wavellit in halbkugeligen, faserigen Aggregaten von grünlicher Farbe; die Unterlage des letzteren bildet vielfach apfelgrüner Variscit in sehr dünnen, nierenförmigen Überzügen von radialförmiger Structur; das letztere Mineral findet sich auch in innigem Gemenge mit Kieselsäure in ganz chrysoprasähnlich aussehenden Massen als Kitt des zertrümmerten pegmatitischen Gesteines. Weiter findet sich Chloropal und Nontronit, dann Kaolin in dichten weißen Massen, die wenigstens zum Teil aus dem Feldspate des Pegmatits hervorgegangen sind.

4. Kupfererze aus dem Valle Sacca bei Kimpolung (Bukowina). In einem etwa 20 m mächtigen Bande von Uhligs Permdolomit fanden sich auf den Kluftflächen ziemlich häufig von kleinen Dolomitkrystallen und tafeligen

Baryten begleitete Kupfererze und zwar Malachit in dünnen Überzügen und Azurit in zierlichen etwa 3 mm großen dunkelblauen Scheibchen.

5. Datolith vom Pared Cailor bei Požoritto (Bukowina). Auf der Halde des jetzt verlassenen Roteisensteinbergbaues wurde auf Kluftflächen eines dort in Blöcken umherliegenden diabasähnlichen Gesteines Datolith in farblosen Kryställchen von 3 mm Größe gefunden. Vorhanden waren die Flächen: (100), (010), (001), (110), (120), (320), (011), (111), (522), (122). Das spezifische Gewicht wurde zu 2,989 bestimmt.

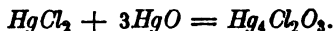
Ref.: M. Weber.

58. A. Sachs (in Breslau): Der Kleinlit, ein hexagonales Quecksilberoxydchlorid von Terlingua in Texas (Sitzungsber. k. pr. Ak. Wiss. Berlin 1905, 1094—1094).

Nach dem Eglestonit und dem Terlinguaüt wird hier ein neues, drittes Quecksilberoxydchlorid aus Texas beschrieben. Das neue Mineral löst sich in mäßig concentrirter Salzsäure und in Salpetersäure. Im einseitig geschlossenen Glasröhrchen erhitzt, sublimiert die Substanz unter Bildung von Quecksilberchlorid und etwas Quecksilber. Mit Soda im geschlossenen Rohre geglüht, bildet sich ein Sublimat von reinem Quecksilber, während die Sodaschmelze Chlornatrium enthält.

Rechnet man die Analysen auf reine, d. h. rückstandsfreie Substanz um, so ergibt sich:  $Hg$  86,68—87,13,  $Cl$  8,25—7,63,  $O$  5,07—5,24%.

Alle Analysen führen zu der Formel:



Das Mineral tritt in kleinen 1—2 mm langen Krystallen oder auch in derben Massen innerhalb der stark thonigen, oft durch Eisenoxyd rötlich gefärbten Gangmasse auf. Es ist hexagonal und zwar treten folgende Formen auf: Basis, Prisma I. Ordnung, Prisma II. Ordnung, und eine Pyramide I. Ordnung. Der Winkel von Pyramide zur Basis wurde nach bester Messung zu  $147^\circ 30'$  angenommen, woraus sich das Axenverhältnis  $a:c$  berechnet zu 1:1,6636.

Die Farbe der Krystalle ist in den reinsten Varietäten schwefelgelb, öfters mit einem Stich ins olivgrüne; sehr häufig ist an minder frischen Krystallen auch ein orangefarbener Ton, der wohl von einer minimalen Ausscheidung von rotem Quecksilberoxyd herrührt. Der Glanz ist ein ausgezeichneter Diamantglanz, die Spaltbarkeit ist vorzüglich nach der Basis, weniger gut nach dem Prisma I. Ordnung; die Härte beträgt 3—4, das spezifische Gewicht 7,441. In optischer Beziehung war nichts Sicheres feststellbar.

Ref.: M. Weber.

54. Er. Sommerfeldt (in Tübingen): Die mikroskopische Axenwinkelbestimmung bei sehr kleinen Krystallpräparaten (Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie 1905, 22, 356—362).

Die Methode beruht auf dem Princip, daß eine Scala, wenn sie an geeigneter Stelle unterhalb des Objectisches angebracht ist, gleichzeitig mit dem Axenbilde sichtbar wird; diese Scala ist mit dem Condensor verbunden, dessen unterste Linse auf ihrer Planseite die Scala trägt.

Ref.: M. Weber.

**55. H. Siedentopf** (in Jena): **Über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop** (Mikroskopie bei hohen Temperaturen) (Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, 593—596).

Gegenüber den neuen Methoden mikroskopischer Forschung (Mikrophotographie mit ultraviolettem Lichte und Beobachtungen von ultramikroskopischen Teilchen) finden sich auch Ansätze in der Ausdehnung der Beobachtungen auf wesentlich gesteigerte Temperatur, so das von O. Lehmann construierte Krystallisationsmikroskop, das Mikroskop von Doelter zur Untersuchung von Gesteinsschmelzen. Die Firma Karl Zeiss in Jena schuf nun neuerdings Einrichtungen für mikroskopische Beobachtungen bis zu sehr hohen Temperaturen (800°) hinauf.

Der bei Weißglut intensiven Eigenstrahlung der Substanz begegnet man einfach durch Anbringung einer Lichtquelle mit merklich höherer Temperatur im Focus des Mikroskops; die für subjective Beobachtungen zu hohe Lichtintensität wird abgeschwächt durch Aufsetzen eines weiteren Analysators. Für die höchsten Temperaturen dienen elektrische Öfen als Heizquellen, für mittlere Temperaturen wird ein neuer Gasheizcondensor angewendet. Dieser besteht aus einem Polarisator mit Scala, aus einer Condensorlinse mit Irisblende und einem fein regulierbarem Mikrogasbrenner. Er wird an Stelle des Beleuchtungsapparates eingeschoben.

Eine Luftkühlvorrichtung kühlt von oben her mit zwei Blasröhren das Präparat. Für Temperaturen über 200° dient eine Wasserkühlvorrichtung zur Abkühlung des Objectives. Als Mikroskoptische werden einfache Tische mit Spitzen zum Auflegen des Präparates benutzt. Die Temperaturmessung geschieht mittels kurzer Thermoelemente.

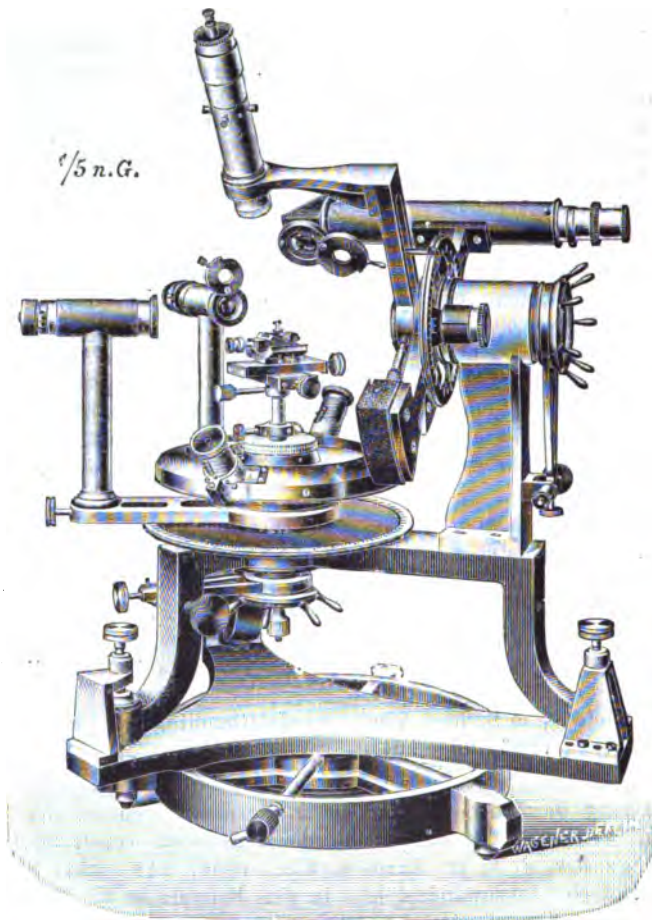
Ref.: M. Weber.

**56. C. Klein** († in Berlin): **Über Theodolithgoniometer** (Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1905, 94—104).

Verf. streift zunächst unter Hinweis auf die wichtigste Literatur kurz den Entwicklungsgang der Theodolithgoniometer. Sodann erläutert der Verf. des Näheren, in welcher Weise das nach seinen Angaben construierte Krystallpolymeter (Sitz.-Ber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. 1900, 248—257) in ein dreikreisiges Goniometer umzuwandeln ist. In dem Referate in Bd. 86, 624 dieser Zeitschr. über das Krystallpolymeter ist bereits auch auf die Combination des Instrumentes als dreikreisiges Goniometer hingewiesen.

Des Weiteren beschreibt Verf. ein neues, von der Firma R. Fuess nach seinen Angaben hergestelltes Theodolithgoniometer (s. die Abbildung auf S. 302). Es bildet dieses in der Hauptsache eine verbesserte Construction des v. Fedorowschen Instrumentes (diese Zeitschr. 82, 464 und 89, 23). Um dieses zweikreisige oder Theodolithgoniometer auch als ein gewöhnliches einkreisiges Reflexionsgoniometer und zur Bestimmung von Brechungsindices nach der Prismenmethode gebrauchen zu können, wurden dem Instrumente noch zwei horizontale Fernrohre angefügt. Sowohl das Beobachtungsfernrohr wie auch der Collimator sind gesondert drehbar und die Drehungen und die gegenseitigen Stellungen beider Fernrohre zu einander an einem besonderen offenen Teilkreise ablesbar. Nach dem Vorschlage des Verfs. kann man sich auch das Meßverfahren mit der Theodolithmethode erleichtern, wenn man z. B. vor der Bestimmung der Höhenwinkel einer Pyramide mit den beweglichen (Theodolith-)

Fernrohren alle Prismenwinkel in der altgewohnten Weise mit den horizontalen Fernrohren mißt.



Das ganze Instrument ist für die bequemen Ablesungen an den Teilkreisen noch besonders in einem Ringdreifuße drehbar.

Ref.: C. Leiss.

57. E. Böker und P. Kaemmerer (in Göttingen): **Krystallographische Bestimmungen an den eine neue Art von optischer Isomerie darbietenden Modificationen des Benzoylmethylhexanonoxims** (Centralbl. f. Min. u. Geol. 1905, 178—184).

Wenn von den drei Stereoisomeren einer Verbindung mit einem asymmetrischen C-Atome jede in eine Verbindung übergeführt werden kann, welche außerdem noch die Erscheinung der Syn- und Antiisomerie zeigt, dann existieren sechs Isomere mit einer und derselben Zusammensetzung, von denen fünf in optischer Hinsicht verschieden sind. O. Wallach (Liebigs Annalen 1904, 882, 337) hat für das 1-3-Methylcyklohexanon vier solcher isomerer Derivate

dargestellt, nämlich das benzylierte Monoxim der inactiven Form in zwei Modificationen (i- $\alpha$ - und i- $\beta$ -Verbindung) und zwei weitere Modificationen (d- $\alpha$ - und l- $\beta$ -Modification) durch Benzylieren des Monoxims des rechtsdrehenden 4-3-Methylcyklohexanons; die erhaltene d- $\alpha$ -Modification dreht in Lösungen rechts, die l- $\beta$ -Form stark links. Hiervon wurden krystallographisch untersucht:

1. d- $\alpha$ -Benzoylmethylhexanonoxim  $C_8H_9(CH_3):NOCOC_6H_5$ .

Monoklin-sphenoidisch.

$$a : b : c = 0,8796 : 1 : 0,9752; \beta = 115^\circ 57'.$$

Beobachtete Formen:  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\kappa\{0\bar{1}1\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $\sigma\{10\bar{2}\}$ ,  $c\{001\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*38^\circ 20\frac{1}{2}'$
$a : c = (100) : (001)$	—	$*64 \quad 3$
$a : q = (100) : (011)$	—	$*70 \quad 47$
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	$61^\circ 52' 1)$	$61 \quad 38$
$c : q = (001) : (011)$	$41 \quad 15$	—
$c : \sigma = (001) : (10\bar{2})$	$33 \quad 20$	$33 \quad 38$
$q : \sigma = (011) : (10\bar{2})$	$51 \quad 5$	$51 \quad 16$
$\omega : \sigma = (11\bar{1}) : (10\bar{2})$	$46 \quad 6$	$46 \quad 34$
$m : q = (110) : (011)$	$48 \quad 9$	—
$m : \omega = (110) : (11\bar{1})$	$41 \quad 5$	—

Zeigt Pyroëlektricität.

2. l- $\beta$ -Benzoylmethylhexanonoxim.

Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0,7248 : 1 : 0,8644.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ; untergeordnet  $b\{010\}$  und  $a\{100\}$ . Von säulenförmigem Habitus.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	$*54^\circ 3'$
$b : q = (010) : (011)$	—	$*49 \quad 10$
$q : m = (110) : (011)$	$67^\circ 25'$	—

Auf  $\{110\}$  wurden mit Petroläther + Essigäther asymmetrische Ätzeindrücke von trapezförmigem Umriss erhalten.

3. i- $\alpha$ -Benzoylmethylhexanonoxim.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,8865 : 1 : 0,9704; \beta = 117^\circ 21'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*76^\circ 26'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	$*81 \quad 31 2)$

4) Die Mehrzahl der berechneten Winkelwerte in dieser Tabelle wurde vom Ref. berechnet.

2) Statt des vom Verf. irrtümlich angegebenen Wertes  $40^\circ 45\frac{1}{2}'$ . D. Ref.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : q = (110) : (011) =$	—	$*47^{\circ}22'$
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	$82^{\circ}30'$	—

Die Auslöschungsrichtung auf  $\{110\}$  ist unter ca.  $5^{\circ}$  gegen die Verticalaxe geneigt.

Ref.: B. Goßner.

**58. O. Hugo** (in Münster i. W.): **Krystallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhaloiden der organischen Basen Chinolin und Pyridin** (Centralbl. f. Mineral. usw. 1905, 289—308 und 324—332).

Die im folgenden krystallographisch beschriebenen Salze haben H. Großmann und F. Hünseler (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 46, 364 ff.) dargestellt.

**Tetrachinolinnickelrhodanid**  $Ni(NCS)_2 \cdot 4(C_9H_8N.NCS)$ .

Dargestellt durch Versetzen einer heißen wässrigen Lösung von Nickelrhodanid mit Chinolinrhodanid.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1107 : 1 : 1,1418$ ;  $\beta = 129^{\circ}53'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ; von kurzprismatischem Habitus; die Flächen sind häufig, besonders an größeren Krystallen, gestreift.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	$*49^{\circ}34'$
$c : m = (001) : (110)$	—	$*60^{\circ}47'$
$c : a = (001) : (100)$	$50^{\circ}7'$	$50^{\circ}15'$
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	—	$*73^{\circ}53'$
$c : \sigma = (001) : (20\bar{1})$	$78^{\circ}36'$	$78^{\circ}23'$

Von tiefgrüner Farbe.

**Tetrachinolinferrorhodauid**  $Fe(NCS)_2 \cdot 4(C_9H_8N.NCS)$ .

Krystalle aus einer wässrigen Lösung von Ferrorhodauid und Chinolinrhodauid in molekularen Mengen.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1080 : 1 : 1,1303$ ;  $\beta = 129^{\circ}39'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ; langgestreckt nach der  $c$ -Axe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*40^{\circ}22'$
$a : c = (100) : (001)$	$50^{\circ}21'$	$50^{\circ}32'$
$c : \sigma = (001) : (20\bar{1})$	$78^{\circ}41'$	$78^{\circ}30'$
$c : m = (001) : (110)$	—	$*60^{\circ}48'$
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	—	$*74^{\circ}7'$

Von weinroter Farbe.

**Tetrachinolinmanganrhodauid**  $Mn(NCS)_2 \cdot 4(C_9H_8N.NCS)$ .

Krystalle aus einer wässrigen Lösung von Mangan- und Chinolinrhodauid in molekularen Mengen.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1025 : 1 : 1,1448$ ;  $\beta = 130^{\circ}3'$ .



Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*49° 35'
$a : c = (100) : (001)$	49° 57½'	50 16
$c : \sigma = (001) : (20\bar{1})$	79 16	78 46
$c : m = (001) : (110)$	—	*60 40
$c : \omega = (001) : (1\bar{1}1)$	—	*74 0

Von fleischroter Farbe.

Dichinolinkobaltrhodanid  $Co(NCS)_2 \cdot 3(C_9H_7N.NCS)$ .

Krystalle aus einer wässrigen Lösung von Chinolinhodanid und Kobaltrhodanid in molekularen Mengen.

Monoklin.  $a : b : c = 0,7458 : 1 : 0,7560$ ;  $\beta = 131^\circ 4'$ .

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $\zeta\{12\bar{1}\}^1$ ,  $c\{001\}$ ,  $x\{221\}$ ; Krystalle langgestreckt nach der Zonenkante  $[010 : 1\bar{1}1]$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	—	*55° 44'
$b : \zeta = (010) : (12\bar{1})$	35° 49'	36 2
$b : m = (010) : (110)$	60 39	—
$c : \omega = (001) : (1\bar{1}1)$	—	*70 40
$c : x = (001) : (221)$	—	*39 33
$c : \rho = (001) : (10\bar{1})$	66 23	66 26

Von tiefblauer Farbe.

Dichinolinzinkrhodanid  $Zn(NCS)_2 \cdot 2(C_9H_7N.NCS)$ .

Monoklin.  $a : b : c = 0,7445 : 1 : ?$ .

Beobachtete Formen:  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ . Feine Nadeln, nach der Kante  $[10\bar{1} : 11\bar{1}]$  verlängert.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	—	*55° 36'
$c : \sigma = (001) : (20\bar{1})$	66° 52'	66 45
$c : \omega = (001) : (1\bar{1}1)$	—	*71 5

Chinolinhodanid  $C_9H_7N.NCS$ .

War nach Angabe des Verfs. in meßbaren Krystallen nur durch Zersetzung von Metaldoppelrhodaniden zu erhalten, während Großmann und Hünseler (l. c. S. 387) angeben, Krystalle aus reiner Lösung von Chinolin in Rhodanwasserstoffsäure erhalten zu haben.

Monoklin.  $a : b : c = 1,3310 : 1 : 2,1309$ ;  $\beta = 90^\circ 17'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $\xi\{23\bar{1}\}$ . Krystalle tafelig nach  $c$ .

<sup>1)</sup> Diese Symbole wurden hier an Stelle der vom Verf. angeführten Form  $\{12\bar{1}\}$  eingefügt, da sie einem angegebenen Winkel und auch ihrer Zonenbeziehung nach einer Form der Zeichnung entsprechen. Einzelne sich von selbst ergebende Correctionen in den folgenden Winkeltabellen sind nicht mehr besonders erwähnt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	*53° 5'
$a : c = (100) : (001)$	89° 43'	89 48
$c : r = (001) : (101)$	—	*57 45
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	64 2	64 22
$c : m = (001) : (110)$	—	*89 50
$c : \xi = (00\bar{1}) : (23\bar{1})$	80 7	79 55

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  vollkommen.

Doppelbrechung positiv; eine optische Axe ist unter 6° nach vorn gegen die Axe  $c$  geneigt.

Die Krystalle schließen mechanisch Metallsalze ein und sind deswegen, je nach ihrer Herkunft, gefärbt, durch  $Mn$  gelblich, durch  $Ni$  grünlich, durch  $Co$  blau und durch  $Fe$  braun.

Dichinolinquecksilberchlorid  $HgCl_2 \cdot 2C_9H_8NCl \cdot 2H_2O$ .<sup>1)</sup>

Krystalle aus einer Lösung von  $HgCl_2 \cdot 2C_9H_7N$  in verdünnter Salzsäure.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1910 : 1 : 1,2021$ ;  $\beta = 130^\circ 17\frac{1}{2}'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{2\bar{2}3\}$ ; nadelförmige, nach der Axe  $c$  verlängerte Krystalle.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*47° 45'
$c : m = (001) : (110)$	—	*61 24
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	—	*73 51
$c : \xi = (001) : (223)$	54° 34'	54 27

Von schwach rötlicher Farbe.

Dichinolinkobaltchlorid  $CoCl_2 \cdot 2C_9H_8NCl$ .<sup>1)</sup>

Krystalle aus einer Lösung von  $CoCl_2 \cdot 2C_9H_7N$  in Salzsäure.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1924 : 1 : 1,2011$ ;  $\beta = 130^\circ 10\frac{1}{2}'$ .

Beobachtete Formen:  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\xi\{2\bar{2}3\}$ ; Krystalle prismatisch verlängert nach der Kante  $[11\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1}]$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*47° 10'
$c : m = (001) : (110)$	—	*61 31
$c : \omega = (001) : (\bar{1}11)$	—	*73 42
$c : \xi = (001) : (223)$	54° 45'	54 40

Farbe tiefblau.

Dichinolinzinkchlorid  $ZnCl_2 \cdot 2C_9H_8NCl$ .

Klare, glänzende Krystalle aus einer Lösung von  $ZnCl_2 \cdot 2C_9H_7N$  in verdünnter Salzsäure.

<sup>1)</sup> Anm. des Ref. Ob die gemessenen Krystalle, ebenso wie jene des entsprechenden  $Co$ -Doppelbromides wirklich 2 Mol.  $H_2O$  enthalten, muß wohl angesichts der Isomorphie mit den anderen als wasserfrei beschriebenen Salzen als zweifelhaft gelten. Daß solche Zweifel berechtigt sind, ergibt sich schon daraus, daß für das Dichinolinkobaltchlorid die Darsteller 2 Mol. Krystallwasser angeben (l. c. S. 380), während nach der Formel des Verf. das Salz wasserfrei ist. Für das Quecksilbersalz geben außerdem die Darsteller keine Analyse an, sondern übernehmen die obige von Borsbach angegebene Formel.

Monoklin.  $a:b:c = 4,1894:1:1,1943$ ;  $\beta = 130^\circ 27'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $y\{22\bar{1}\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:m = (010):(110) =$	—	$*47^\circ 51'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*61\ 15$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*73\ 38$
$c:\xi = (001):(\bar{2}23) =$	$54^\circ 26'$	$54\ 27$
$c:y = (001):(\bar{2}21) =$	$97\ 26\frac{1}{2}$	$97\ 33$

Dichinolinquecksilberbromid  $HgBr_2 \cdot 2C_9H_8NBr$ .

Aus einer Lösung von  $HgBr_2 \cdot 2C_9H_7N$  in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Monoklin.  $a:b:c = 4,2138:1:1,2196$ ;  $\beta = 130^\circ 52'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*85^\circ 6'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*61\ 11$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*74\ 3$
$c:\xi = (001):(\bar{2}23) =$	$54^\circ 29'$	$54\ 43$

Von schwach roter Farbe.

Dichinolinkobaltbromid  $CoBr_2 \cdot 2C_9H_8NBr \cdot 2H_2O$ .

Krystalle aus einer Lösung von  $CoBr_2 \cdot 2C_9H_7N$  in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Monoklin.  $a:b:c = 4,2218:1:1,2244$ ;  $\beta = 130^\circ 54'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $y\{22\bar{1}\}$ ; dicktafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*85^\circ 28'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*61\ 15$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*73\ 54$
$c:\xi = (001):(\bar{2}23) =$	$54^\circ 52'$	$54\ 48$
$c:y = (001):(\bar{2}21) =$	$97\ 26$	$97\ 22$

Von grasgrüner Farbe.

Dichinolincadmiumbromid  $CdBr_2 \cdot 2C_9H_8NBr$ .

Krystalle aus einer Lösung von  $CdBr_2 \cdot 2C_9H_7N$  in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Monoklin.  $a:b:c = 4,2160:1:1,2242$ ;  $\beta = 130^\circ 51'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $y\{22\bar{1}\}$ ; langprismatisch.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*85^\circ 12'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*61\ 13$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*74\ 6$
$c:\xi = (001):(\bar{2}23) =$	$54^\circ 56\frac{1}{2}'$	$54\ 36$
$c:y = (001):(\bar{2}21) =$	$97\ 17$	$97\ 25$

Dichinolinzinkbromid  $ZnBr_2 \cdot 2C_9H_8NBr$ .Aus einer Lösung von  $ZnBr_2 \cdot 2C_9H_7N$  in verdünnter  $HBr$ .Monoklin.  $a:b:c = 1,2224 : 1 : 1,2252$ ;  $\beta = 131^\circ 15'$ .Beobachtete Formen: Vorherrschend  $m\{110\}$ ; dann  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $y\{2\bar{2}1\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	$*85^\circ 8'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*60 \ 57$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*74 \ 5$
$c:\xi = (001):(\bar{2}23) =$	$54^\circ 49'$	$54 \ 38$
$c:y = (001):(\bar{2}21) =$	$97 \ 27$	$97 \ 27$

Dichinolinzinkjodid  $ZnJ_2 \cdot 2C_9H_8NJ$ .Krystalle aus einer Lösung von  $ZnJ_2 \cdot 2C_9H_7N$  in Jodwasserstoffsäure.Monoklin.  $a:b:c = 1,2288 : 1 : 1,2925$ ;  $\beta = 130^\circ 9'$ .Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $y\{2\bar{2}1\}$ ; tafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$86^\circ 22'$	—
$c:m = (001):(110) =$	$61 \ 57$	—
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*73^\circ 25'$
$c:y = (001):(\bar{2}21) =$	—	$*97 \ 58$
$y:y = (\bar{2}2\bar{1}):(\bar{2}21) =$	—	$*79 \ 40$

Tripyridinkobaltrhodanid  $Co(NCS)_2 \cdot 3(C_5H_6N.NCS)$ .

Man erhält schöne Krystalle des Salzes, wenn man die wässerigen Lösungen von Kobaltrhodanid und Pyridinrhodanid in molekularen Mengen heiß zusammenbringt.

Monoklin.  $a:b:c = 0,8747 : 1 : 0,8590$ ;  $\beta = 134^\circ 55'$ .Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $y\{2\bar{2}1\}$ ,  $z\{2\bar{2}1\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ; tafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:\omega = (010):(11\bar{1}) =$	—	$*51^\circ 22'$
$c:m = (001):(110) =$	—	$*53 \ 28$
$c:\omega = (001):(\bar{1}11) =$	—	$*71 \ 30$
$c:\xi = (001):(\bar{2}23) =$	$48^\circ 53'$	$48 \ 51$
$c:y = (001):(\bar{2}21) =$	$78 \ 40$	$78 \ 5$
$c:\sigma = (001):(20\bar{1}) =$	$74 \ 26$	$74 \ 24$

Von tiefblasser Farbe.

Tripyridinmanganrhodanid  $Mn(NCS)_2 \cdot 3(C_5H_6N.NCS)$ .

Krystalle aus einer gemischten wässerigen Lösung von Manganrhodanid und Pyridinrhodanid.

Monoklin.  $a:b:c = 0,8751 : 1 : 0,8671$ ;  $\beta = 134^\circ 21'$ .Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $y\{2\bar{2}1\}$ ,  $k\{041\}$ ; die Krystalle sind nach allen Seiten gleichmäßig ausgebildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	—	*51° 18'
$c : m = (004) : (110)$	—	*53 25
$c : \omega = (004) : (\bar{1}11)$	—	*71 42
$c : \xi = (004) : (\bar{2}23)$	49° 9'	49 6
$c : y = (004) : (\bar{2}2\bar{1})$	78 25	78 38
$c : k = (001) : (044)$	68 2½	67 55

Tripyridinferrorhodanid  $Fe(NCS)_2 \cdot 3(C_5H_6N.NCS)$ .

Man erhält Krystalle beim Zusammenbringen heißer Lösungen von Ferro-rhodanid und Pyridinrhodanid.

Monoklin.  $a : b : c = 0,8865 : 1 : 0,8655$ ;  $\beta = 135^\circ 18'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{004\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\xi\{22\bar{3}\}$ ,  $\eta\{22\bar{1}\}$ ,  $\alpha\{221\}$ ,  $k\{044\}$ . Die Krystalle sind entweder dicktafelig nach  $c$ , wobei zugleich  $m$  gegenüber  $\omega$  ganz zurücktritt, oder gedrungene nach der Axe  $c$  verlängerte Prismen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : \omega = (010) : (11\bar{1}) =$	—	*51° 0'
$c : m = (004) : (110)$	—	*52 54
$c : \omega = (004) : (\bar{1}11)$	—	*71 34
$c : \xi = (004) : (\bar{2}23)$	48° 44'	48 40
$c : y = (004) : (\bar{2}2\bar{1})$	78 7½	78 3
$c : \alpha = (004) : (\bar{2}21)$	37 39	37 39
$c : \rho = (004) : (\bar{1}04)$	66 0½	66 0
$c : k = (004) : (044)$	67 54	67 56

Dipyridinquecksilberchlorid  $HgCl_2 \cdot 2C_5H_6NCl$ .

Krystalle aus einer Lösung von  $HgCl_2 \cdot 2C_5H_5N$  in Salzsäure.

Triklin.  $a : b : c = 0,5847 : 1 : ?$ .

$\alpha = 70^\circ 30'$ ,  $\beta = 111^\circ 49'$ ,  $\gamma = 88^\circ 49½'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{004\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ . Krystalle tafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	*67° 36'
$b : c = (0\bar{1}0) : (004)$	—	*68 25
$b : \mu = (010) : (\bar{1}10)$	—	*52 28
$c : m = (004) : (110)$	—	*79 40
$c : \mu = (004) : (1\bar{1}0)$	60° 8'	60 12

Dipyridinzinkchlorid  $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_6NCl$ .

Aus einer Lösung von  $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_6N$  in verdünnter Salzsäure.

Triklin.  $a : b : c = 0,5897 : 1 : 1,4040$ .

$\alpha = 70^\circ 35'$ ,  $\beta = 111^\circ 39'$ ,  $\gamma = 88^\circ 22'.1$

Beobachtete Formen:  $c\{004\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $k\{021\}$ ; tafelig nach  $c$ .

4) Wie Verf. aus seinen unter »beobachtet« angegebenen Winkeln das Axenverhältnis gefunden hat, ist nicht zu ersehen, da er keinen Grundwinkel für die Berechnung der Axe  $c$ , wohl aber einen aus letzterer berechneten Wert angibt.

D. Ref.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) =$	—	$*68^{\circ}42'$
$b : m = (010) : (110)$	—	$*67\ 36$
$b : \mu = (010) : (\bar{1}10)$	—	$*52\ 40$
$c : m = (001) : (110)$	—	$*79\ 45$
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0)$	—	$*60\ 23$
$c : k = (001) : (021)$	$88^{\circ}24'$	$88\ 47$

Monopyridincadmiumchlorid  $CdCl_2 \cdot C_5H_5NCl$ .

Krystalle aus einer Lösung von  $CdCl_2 \cdot C_5H_5N$  in verdünnter Salzsäure.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,4142 : 1 : 0,3827$ .

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $k\{021\}$ ; prismatisch verlängert nach der  $c$ -Axe.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*45^{\circ}0'$
$b : k = (010) : (021)$	$52^{\circ}34'$	$52\ 24\frac{1}{2}$
$m : o = (110) : (111)$	—	$*44\ 59\frac{1}{2}$

Dipyridinquecksilberbromid  $HgBr_2 \cdot 2C_5H_5NBr$ .

Aus einer Lösung von  $HgBr_2 \cdot 2C_5H_5NBr$  in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhält man das Salz zunächst in blätterigen Aggregaten, alsdann in meßbaren Krystallen.

Triklin.  $a : b : c = 0,5823 : 1 : 1,3820$ .

$\alpha = 70^{\circ}28'$ ,  $\beta = 111^{\circ}45'$ ,  $\gamma = 88^{\circ}27'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ; tafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : m = (010) : (110) =$	—	$*67^{\circ}30'$
$b : \mu = (010) : (\bar{1}10)$	—	$*52\ 36$
$b : c = (0\bar{1}0) : (001)$	—	$*68\ 14$
$c : m = (001) : (110)$	—	$*79\ 51$
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0)$	$60^{\circ}5'$	$60\ 0$
$c : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	—	$*75\ 32$

Dipyridinzinkbromid  $ZnBr_2 \cdot 2C_5H_5NBr$ .

Schöne Krystalle aus einer Lösung von  $ZnBr_2 \cdot 2C_5H_5N$  in verdünnter Bromwasserstoffsäure.

Triklin.  $a : b : c = 0,5889 : 1 : 1,3764$ .

$\alpha = 70^{\circ}58'$ ,  $\beta = 111^{\circ}23'$ ,  $\gamma = 87^{\circ}49'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\pi\{1\bar{1}1\}$ ,  $\zeta\{112\}$ ,  $k\{021\}$ ; tafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) =$	—	$*68^{\circ}35'$
$b : m = (010) : (110)$	—	$*67\ 45$
$b : \mu = (010) : (\bar{1}10)$	—	$*52\ 23$
$c : m = (001) : (110)$	—	$*79\ 56$
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0)$	$60^{\circ}42'$	$60\ 25$
$c : \omega = (00\bar{1}) : (11\bar{1})$	$75\ 27$	$75\ 45$

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : \pi = (001) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	*84° 25'
$c : \zeta = (001) : (\bar{1}\bar{1}2)$	55° 47'	55 28
$c : k = (001) : (021)$	88 44	88 45

Dipyridincadmiumbromid  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}$ .

Schön ausgebildete Krystalle aus einer Lösung von  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  in Bromwasserstoffsäure.

Triklin.  $a : b : c = 0,5863 : 1 : 1,3485$ .

$\alpha = 70^\circ 13'$ ,  $\beta = 111^\circ 30'$ ,  $\gamma = 88^\circ 4'$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $b\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $\zeta\{\bar{1}\bar{1}2\}$ ; Krystalle prismatisch verlängert nach einer Kante  $[110 : 001]$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) =$	—	*67° 40'
$b : m = (010) : (110)$	—	*67 54
$b : \mu = (010) : (1\bar{1}0)$	—	*52 18
$c : m = (001) : (110)$	—	*80 4
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0)$	59° 32'	60 4
$c : \zeta = (001) : (\bar{1}\bar{1}2)$	55 43	54 59
$c : k = (001) : (021)$	—	*88 42

Den Versuchen des Verf., eine kristallographische Zusammengehörigkeit der sämtlichen gemessenen Salze zu construieren, kann man kaum beistimmen. Den versuchten Vergleich der triklinen Dipyridinhalogenide mit den monoklinen Dichinolinhalogeniden muß man wohl zurückweisen; die Winkel, in denen die Ähnlichkeit gesucht wird, gehören zu ganz verschiedenen Formen bei beiden Reihen. Aber auch andere Gegenüberstellungen scheinen wenig stichhaltig zu sein. So sollen die Tetrachinolinrhodanide und die Dichinolinhalogenide isomorph sein; eine gewisse Ähnlichkeit in Winkeln und Habitus ist nicht zu verkennen; aber manche Formen treten constant nur an Krystallen der einen oder der anderen Gruppe auf. Ebenso sieht Verf. eine Ähnlichkeit zwischen den Krystallen der Dichinolinrhodanide und jenen der Tripyridinrhodanide, obwohl Habitus und Formencombination ebenfalls constant eine große Verschiedenheit aufweisen, so daß die angebliche Ähnlichkeit mehr als eine Folge einer gekünstelten Aufstellung erscheint.

Ref.: B. Goßner.

59. E. Sommerfeldt (in Tübingen): Krystallform von *p*-Äthoxyacetanilid-Trifluorhydrat  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHCOCH}_3 \cdot 3\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 45, 46).

Die Krystalle wurden dargestellt von Weinland und Lewkowitz aus einer Lösung von *p*-Äthoxyacetanilid in 33% iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure.

Triklin-pinakoidal.

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$  neben einigen nicht näher angegebenen untergeordneten Flächen; tafelig nach  $c$ .

	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) = 84^{\circ} 50'$	
$a : m = (100) : (110) \quad 24 \quad 8$	
$a : \mu = (100) : (1\bar{1}0) \quad 34 \quad 30$	
$c : m = (001) : (110) \quad 88 \quad 18$	
$c : \mu = (001) : (1\bar{1}0) \quad 82 \quad 8$	

Ref.: B. Goßner.

**60. H. Lienau (in ?): Über Friedelit (Chemiker-Zeitung 1905, 1, 364).**

In den Mangangruben von Vielle im Auretal findet sich Friedelit plattenförmig eingesprengt im Rhodonit. Die Farbe ist schwarzbraun bis violett oder helllila; dünnere Stücke sind an den Kanten durchscheinend; das Pulver ist weiß mit einem Stich ins rötliche; Härte 7; spezifisches Gewicht 3,21. Das Mineral löst sich in Salzsäure und gab bei der Analyse:

<i>MnO</i>	51,51	51,51
<i>FeO</i>	1,81	1,87
<i>MgO</i>	Spur	Spur
<i>CaO</i>	Spur	Spur
<i>SiO<sub>2</sub></i>	35,12	35,16
<i>Cl</i>	2,28	2,25
<i>H<sub>2</sub>O</i>	9,14	8,95
	99,86	99,74

Ref.: B. Goßner.

**61. W. Meigen (in Freiburg i. B.): Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes II. und III. (Ber. d. Naturf. Gesellschaft zu Freiburg i. B. 1905, 15, 38—74).**

Die Fällung von kohlensaurem Kalk. Die früher mit Chlorcalciumlösungen angestellten Versuche werden jetzt auf Lösungen des Nitrates und Sulfates ausgedehnt. Unter den verschiedensten Bedingungen (Concentration, Temperatur, gegenseitiges Mengenverhältnis) ist die Fällung des Nitrates mit Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Kaliumcarbonat zunächst immer amorph. In der Wärme erfolgt der Übergang in den krystallisierten Zustand rascher. Der amorphe Niederschlag geht meist zunächst in Aragonit, dann nach einigen Tagen in Calcit über. Der Aragonit nimmt in der Kälte Kugelform, in der Hitze stets Nadelform an; letztere Form ist beständiger. Verdünnung begünstigt die Bildung von Calcit. Bei Anwendung von Natriumbicarbonat entsteht in der Kälte, besonders bei starker Verdünnung, überwiegend Calcit, in der Hitze Aragonit. Verdünnung und Fällung in der Kälte scheinen der Aragonitbildung entgegen zu wirken. Aus Calciumsulfatlösung erhält man Aragonit nur bei heißer Fällung mit Natriumcarbonat; sonst entsteht immer Kalkspat.

Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Lösungen von Schwermetallen. Auf Zinksulfat wirkt Aragonit in viel höherem Grade fällend als Kalkspat; bei Kupfersulfat, Kupfernitrat, mit geringeren Unterschieden auch bei Bleinitrat und Silbernitrat wirkt Kalkspat rascher.

Das Verhalten des kohlensauren Kalkes zu Kobaltsalzen. Zweck der Untersuchung ist die Ermittlung der Zusammensetzung der verschiedenen



gefärbten Niederschläge, welche Calcit und Aragonit mit Kobaltsalzen beim Kochen liefern. Das feine Mineralpulver wurde mit der Lösung des Kobaltsalzes (Nitrat, Chlorid und Sulfat) zwecks vollständiger Umsetzung gekocht. Nur das Nitrat liefert ein reines Co-Carbonat. Aragonit liefert einen lilafarbenen Niederschlag von der Zusammensetzung  $2CoCO_3 + 3Co(OH)_2 + H_2O$ , Kalkspat einen blauen Niederschlag mit der wahrscheinlichen Formel  $CoCO_3 + 3Co(OH)_2$  und großer Neigung zur Oxydation. Sehr fein zerriebener Kalkspat erzeugt mit verdünnten Lösungen Niederschläge von demselben Aussehen (lilafarben) und derselben empirischen Zusammensetzung  $CoCO_3 + 2Co(OH)_2$  wie Aragonit. Lösungen von Kobaltchlorid verhalten sich ähnlich wie das Nitrat, jedoch enthalten die Niederschläge stets Chlor. Die Niederschläge mit Sulfatlösung enthalten immer Schwefelsäure; mit Calcit ist die Farbe blau, mit Aragonit anfangs lila, nach weiterem Kochen ebenfalls blau.

Ref.: B. Goßner.

**62. W. Meigen** (in Freiburg i. B.): **Über die angebliche Bildung von Dolomit im Neckar bei Cannstatt** (Ber. d. oberrhein. geol. Vereins. Stuttgart 1904).

Breithaupt hat diese Bildung behauptet, aber mit Unrecht. Das entstehende Product ist Nagelfluh, wobei neu gebildeter Dolomit die Gesteine verkitten soll. Das Bindemittel ergab aber bei der Analyse nur einen sehr geringen Gehalt an Magnesia.

Ref.: B. Goßner.

**63. E. Taubert** (in Jena): **Beitrag zur Kenntnis polymorpher Körper** (Inaug.-Diss. Jena 1905).

Es wurden für einige Mineralien die im folgenden aufgeführten Brechungsindices bestimmt. Die Werte sind das Mittel aus mehreren Einzelbeobachtungen. Soweit möglich, geschah die Bestimmung mit dem Totalreflectometer von Abbe-Pulfrich. Bei höheren Werten gelangte die Methode der Minimalablenkung zur Anwendung.

1. Anatas (aus dem Binnental):

	C	D	F
$\varepsilon$	2,4566	2,4877	2,5755
$\omega$	2,5237	2,5603	2,6660

2. Rutil:

$\varepsilon$	2,8514	2,8932	—
$\omega$	2,5752	2,6067	—

3. Brookit (von Prägraten):

$\alpha$	2,5489	2,5842	2,6842
$\beta$	2,5507	2,5876	2,6879
$\gamma$	2,6637	2,7054	2,8268

4. Andalusit (aus Brasilien):

$\alpha$	1,6300	1,6326	1,6386
$\beta$	1,6364	1,6390	1,6453
$\gamma$	1,6410	1,6440	1,6511

## 5. Sillimanit (von Chester):

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
$\alpha$	1,6533	1,6589	1,6654
$\beta$	1,6554	1,6600	1,6671
$\gamma$	1,6752	1,6805	1,6891

## 6. Disthen (vom St. Gotthard):

$\alpha$	1,7101	1,7131	1,7201
$\beta$	1,7189	1,7219	1,7303
$\gamma$	1,7256	1,7282	1,7372

Landolt fand für metamere Körper (Flüssigkeiten) die Verschiedenheit in den Werten für das spezifische Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{D}$  kleiner als bei polymeren. Unter der Voraussetzung, daß die Parallele auch im krystallisierten Zustand weiter bestände, schließt Verf., daß Calcit und Aragonit polymer, Andalusit und Disthen metamer und Sillimanit polymer dazu wäre.

Ref.: B. Goßner.

64. K. Hüttner (in Göttingen): Über die in Mineralien gelösten Gase (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 43, 8—13).

Verf. untersuchte für eine größere Anzahl der verschiedenartigst zusammengesetzten Mineralien die Entstehung gasförmiger Producte beim Erhitzen auf 800°—850° im Kohlensäurestrom. In mehreren Fällen wurde die Anwesenheit geringer Mengen von Edelgasen nachgewiesen. Die Entstehung von Wasserstoff hat bereits Gautier erklärt. Kohlenoxyd entsteht durch Einwirken von Wasserstoff auf  $CO_2$ ; beim Lösen des Minerals in Säuren war Kohlenoxyd nicht nachzuweisen.

Ref.: B. Goßner.

65. K. Hüttner und G. Tammann (in Göttingen): Über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze (Ebenda 215—227).

Durch Festlegung der Abkühlungcurve einer Schmelze erhält man nicht nur Daten über die Temperaturen der Erstarrung und der Umwandlungspunkte, sondern auch Kenntnis von dem Verhältnis der Umwandlungswärme zur Schmelzwärme und über die Zeitdauer der Krystallisation. Die Beziehung zwischen Schmelzwärme, Krystallisationsdauer, Abkühlungcurve und jenem Punkte der Abkühlungcurve, bei dem alles erstarrt ist, kann durch eine Gleichung wiedergegeben werden; ähnliches gilt für eine Umwandlung. Aus beiden Gleichungen ergibt sich das Verhältnis zwischen Schmelzwärme und Umwandlungswärme. Die Umwandlungswärme wechselt in weiten Grenzen, sie kann bedeutend größer sein wie die Schmelzwärme, z. B. bei  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2WO_4$  und beim zweiten Umwandlungspunkte von  $Na_2MoO_4$ , aber auch bis zum Nullwerte heruntergehen. Sehr klein ist die Umwandlungswärme bei  $K_2MoO_4$  und  $K_2WO_4$ . Gewöhnlich ist die Schmelzwärme größer als die Umwandlungswärme. Eine größere Umwandlungswärme hängt vielleicht mit Polymerisation zusammen. Nach der thermischen Methode wurden folgende Schmelz- und Umwandlungspunkte bestimmt:  $K_2CO_3$  894°, bez. 410°;  $Na_2SO_4$  897°, bez. 235°;  $Na_2CO_3$  853°, bez. 450° ca.;  $Li_2SO_4$  859°, bez. 575°;  $K_2SO_4$  1074°, bez. 587;  $Rb_2SO_4$  1074°, bez. 657°.

Ref.: B. Goßner.

**66. B. Goßner (in München): Krystallographische Untersuchung einiger Doppelfluoride** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 98, 327—334).

Die Salze wurden von E. Böhm dargestellt. Der Ref. wies bereits (diese Zeitschr. 42, 488) darauf hin, daß nach den krystallographischen Eigenschaften einem Teile der gemessenen Salze eine andere Formel zukommt, als in der vorliegenden Abhandlung angegeben ist. Diese wahrscheinlicheren Formeln, unter denen bereits Marignac die Salze beschrieben hat, sind im folgenden auch angewandt.

**Quecksilberfluorid  $Hg_2F_2 \cdot 4H_2O \cdot 4HF$ .**

Kristalle aus einer Lösung von Mercurooxyd in concentrierter Flußsäure.

Monoklin.  $a:b:c = 0,5673:1:1,060$ ;  $\beta = 105^\circ 10'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $y\{43\bar{3}\}$ ,  $\xi\{12\bar{2}\}$ . Kristalle tafelig nach  $a$ , seltener unsymmetrisch ausgebildet durch Vorherrschen einer Prismenfläche;  $c$  ist immer untergeordnet.  $\omega$ ,  $y$  und  $\xi$  treten nur sehr schmal auf und sind meist stark gerundet. Auch  $a$  und  $m$  sind fast immer gerundet; doch ergeben die Messungen hierfür bessere Werte, während die übrigen nur angenähert sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	$*74^\circ 50'$
$a:m = (100):(110)$	$28^\circ 42'$	28 28
$c:m = (001):(110)$	—	$*76 \ 44$
$a:y = (100):(43\bar{3})$	—	$*30 \ 20$
$a:\omega = (100):(11\bar{1})$	$41^\circ 12'$	41 50
$a:\xi = (100):(12\bar{2})$	$64 \ 27$	64 46
$m:\omega = (110):(11\bar{1})$	$27 \ 8$	26 20
$m:\omega = (110):(11\bar{1})$	$54 \ 30$	53 50
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(11\bar{1})$	$57 \ 6$	—

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{001\}$ . Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ . Doppelbrechung stark; durch  $\{001\}$  eine Axe sichtbar, nur wenig gegen die Normale zur Fläche geneigt; die zweite Axe ist durch  $a$  sichtbar, im spitzen Winkel  $\beta$  liegend. .

**Kupfersiliciumfluorid  $SiF_6Cu \cdot 4H_2O$ .**

Unter der Formel  $CuF_2 \cdot 5H_2O \cdot 5HF$  aufgeführt.

Monoklin.  $a:b:c = 0,7513:1:0,557$ ;  $\beta = 105^\circ 10'$ .

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ . Gewöhnlich nur  $b$ ,  $o$  und  $\omega$  in gleicher Größenausbildung; manchmal untergeordnet  $a$  und  $c$ ;  $m$  und besonders  $r$  und  $\rho$  finden sich nur selten mit äußerst schmalen Flächen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:o = (010):(111) =$	$68^\circ 53'$	$69^\circ 5'$
$b:\omega = (010):(11\bar{1})$	—	$*63 \ 30$
$a:m = (100):(110)$	$35 \ 57$	$36 \ 26$ (Schimmermessung)
$a:o = (100):(111)$	—	$*47 \ 46$
$a:\omega = (100):(11\bar{1})$	—	$*66 \ 31$
$a:r = (100):(101)$	$43 \ 54$	—
$a:\rho = (100):(10\bar{1})$	$63 \ 34$	—
$a:c = (100):(001)$	$74 \ 50$	$74 \ 30$ (nur eine schlechte Messung)
$o:\omega = (111):(11\bar{1})$	$84 \ 50$	$84 \ 40$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{010\}$ . Von blauer Farbe. Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ ; die Auslöschung auf  $(010)$  ist fast parallel der Kante  $(010) : (\bar{1}11)$ . Doppelbrechung mittelstark, negativ.  $2E$  (geschätzt) =  $53^\circ$  ca. Pleochroitisch: parallel der Kante  $(010) : (\bar{1}11)$  intensiv blaugrün, senkrecht dazu fast farblos.

Nickelsiliciumfluorid  $\text{SiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Spec. Gewicht 2,132.

Unter der Formel  $\text{NiF}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{HF}$  angeführt.

Trigonal.  $\alpha = 112^\circ 4'$ .

Beobachtete Formen:  $n\{10\bar{1}\}$ ,  $r\{100\}$ ; prismatisch.

$$n:r = (1\bar{1}0):(100) = \overset{\text{Beobachtet:}}{*63^\circ 39'}.$$

Von grüner Farbe. Optisch einaxig-positiv.

Kobaltsiliciumfluorid  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Spec. Gewicht 2,086.

Trigonal.  $\alpha = 112^\circ 6'$ .

Beobachtete Formen:  $n\{10\bar{1}\}$ ,  $r\{100\}$ ; Prismen.

$$n:r = (1\bar{1}0):(100) = \overset{\text{Beobachtet:}}{*63^\circ 33'}.$$

Von roter Farbe. Optisch einaxig-positiv.

Kupferfluorid-Hydrat + Ammoniak  $\text{CuF}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Rhombisch.  $a:b:c = 0,5883:1:0,8820$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{112\}$ . Die Krystalle sind immer verlängert nach der  $a$ -Axe und dabei oft tafelig nach  $b$ . Die gewöhnlichen Formen sind  $b$ ,  $m$ ,  $q$ ,  $k$  und  $c$ . Häufig sind Zwillinge nach einer Fläche von  $\{110\}$ , wobei dann noch  $o$  oder  $x$  oder beide neben einander zu beobachten sind. Nach Winkeln, Combination und Habitus erscheinen die Krystalle pseudohexagonal.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b:m = (010):(110) =$	—	$*59^\circ 32'$
$c:q = (001):(011)$	$44^\circ 25'$	$41 \quad 19$
$c:x = (001):(112)$	$41 \quad 1$	$41 \quad 30$
$c:k = (001):(021)$	—	$*60 \quad 27$
$c:o = (001):(111)$	$60 \quad 6$	$59 \quad 30$
$m:k = (110):(021)$	$63 \quad 50$	$63 \quad 45$

Von schön schwarzblauer Farbe.

Ref.: B. Goßner.

67. L. Wöhler und H. Kasarnowski (in Karlsruhe): Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogentide (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 47, 353—370).

Es wird die Frage untersucht, ob zwischen der künstlich durch Metaldampf oder durch Kathodenstrahlen hervorgebrachten Färbung und der natürlichen Färbung von Steinsalz und Flußspat eine Beziehung besteht. Blaues Steinsalz und durch Natriumdampf gefärbtes Chlornatrium (braunblau bis rotviolett) verhalten sich verschieden. Dieses ist stark pleochroitisch, jenes nicht.

Blaues Steinsalz entfärbt sich bei  $265^{\circ}$ ; beim Erhitzen wird die Farbe rosa, dann gelb; beim Erkalten und Neuerhitzen tritt Farblosigkeit ein. Künstlich gefärbtes Chlornatrium entfärbt sich erst bei  $570^{\circ}$ , während bei  $265^{\circ}$  seine Farbe intensiver ist. Beim Erhitzen wird die Farbe erst violett, dann rosa, blau und schließlich rotviolett; die zwei letzten Farben bleiben beim Erkalten. Erhitzt man ohne Unterbrechung weiter, so wird die Farbe rubinrot; beim Erkalten erscheint wieder die ursprüngliche braune Farbe. Künstlich gefärbtes Chlornatrium reagiert alkalisch, wenn sich auch ein Überschuß an Metall nicht bestimmen ließ. Flußspat konnte durch Calciumdampf tiefblau gefärbt werden; die Farbe ist höchst beständig. Es ließ sich hier ein deutlicher Überschuß von Ca durch die Analyse feststellen, herrührend von metallischem Ca (2,4%) oder Subfluorid. Die Farbe verschwindet erst bei  $710^{\circ}$ , jene des natürlichen blauen und violetten Flußspates schon bei  $440^{\circ}$ . Künstlich gefärbter Flußspat wird beim Erhitzen braun, dann violett und schließlich cochenillefarben; beim Erkalten erscheint wieder die ursprüngliche blaue Farbe; natürlich gefärbter Flußspat verhält sich beim stufenweisen Erhitzen ähnlich wie Steinsalz. Die Naturfärbung des Steinsalzes und Fluorits ist also von der künstlichen Färbung verschieden. Beim natürlichen Flußspat ist als Ursache bereits organische Substanz bekannt; beim Steinsalz wird jetzt eine ähnliche Ursache wahrscheinlich gemacht. Blaues Steinsalz von Leopoldshall (20 g) gab bei der Analyse 0,016% C und 0,008%  $H_2$ . Doch scheint die Form ausschlaggebend zu sein, in der die organische Substanz vorhanden ist, da auch farblose Partien einen ähnlichen Gehalt an C und  $H_2$  aufwiesen. Die künstlichen, durch Metaldampf, Radium- oder Kathodenstrahlen hervorgebrachten Färbungen haben eine andere, aber anscheinend immer dieselbe Ursache.

Ref.: B. Goßner.

68. O. Bauer (in Freiberg): Krystallform von Baryumhydroxyd-Trihydrat  $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$  (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 47, 442). ✓

Rhombisch.  $a:b:c = 0,5430 : 1 : 0,7205$ .<sup>1)</sup>

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ . Wasserhelle Krystalle von säulig-nadeligem Habitus. Die Messung geschah mit dem Anlegegoniometer.

Beobachtet:

$$m:m = (110):(1\bar{1}0) = *57^{\circ}$$

$$r:r = (101):(\bar{1}01) = *106$$

Optisch positiv.

Ref.: B. Goßner.

69. J. H. van't Hoff (in Berlin): Zur Bildung der oceanischen Salzablagerungen (Ebenda 244—280).

Die Calciumvorkommnisse bei  $25^{\circ}$ .

Die Resultate der bisherigen Arbeiten des Verfs. und seiner Schüler über die Calciumvorkommnisse bei  $25^{\circ}$  finden eine zusammenfassende Darstellung an der Hand von Sättigungsdiagrammen und paragenetischen Tafeln. Die Gebiete und deren Umgrenzung für Gyps, Syngenit, Glauberit, Tachhydrit und Chlorkalcium bei  $25^{\circ}$  sind direct bestimmt worden; bei Anhydrit, Polyhalit, Krugit und Pentasalz geschah die Ermittlung wegen zu langsamer Bildung und Ein-

1) Das vom Verf. angegebene Axenverhältnis ist durch einen Rechenfehler ent-  
stellt. D. Ref.

stellung indirect. Sämtliche Calciumsalze treten schon bei  $25^{\circ}$  auf; bis zu  $83^{\circ}$  fällt auch keins fort außer Gyps, der ohne begleitende Salzminerale bei  $60^{\circ}$ , bei Anwesenheit von Chlornatrium bei  $35^{\circ}$  in Anhydrit übergeht. Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur läßt sich für die verschiedenen Salze folgende Temperaturscala aufstellen:

	In den Salzlagern	Ohne weiteres
1. Gyps entsteht	unterhalb $35^{\circ}$	unterhalb $60^{\circ}$
2. Chlorcalciumtetrahydrat	oberhalb $25^{\circ}$	oberhalb $29,5^{\circ}$
3. Tachhydrit	oberhalb $22^{\circ}$	oberhalb $22^{\circ}$
4. Glauberit	oberhalb $10^{\circ}$	oberhalb $29^{\circ}$
5. Krugit	unterhalb $0^{\circ}$	$34^{\circ}$ — $60^{\circ}$
6. Pentasalz	unterhalb $0^{\circ}$	oberhalb $34^{\circ}$
7. Polyhalit	unterhalb $0^{\circ}$	oberhalb $40^{\circ}$
8. Syngenit	unterhalb $0^{\circ}$	unterhalb $0^{\circ}$
9. Anhydrit	unterhalb $0^{\circ}$	oberhalb $60^{\circ}$

Das Auftreten der letzteren Salze (5—9) in den Salzlagern enthält also keine Temperaturandeutungen; die Umwandlungspunkte wurden darum auch nicht weiter bestimmt.

Die Resultate gestatten verschiedene Anwendungen. Zunächst werden aus ihnen die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Calciumsalze abgeleitet. Tachhydrit entsteht am sichersten, wenn man seine Bestandteile in der Wärme in einer Lösung von  $1000H_2O.44MgCl_2.106CaCl_2$  löst und bis oberhalb  $22^{\circ}$  abkühlt. Für Syngenit bringt man am besten seine Bestandteile in eine Lösung von  $1000H_2O.8K_2SO_4$ . Bei Glauberit ist oberhalb  $29^{\circ}$  zu arbeiten und darauf zu achten, daß das instabile Zwischenproduct, Natriumsyngenit, wieder verschwindet. Die Bestandteile, zuerst Natriumsulfat, löst man um in einer Mutterlauge von  $1000H_2O.36Na_2SO_4$ . Für Kaliumpentacalciumsulfat löst man am besten Syngenit und Gyps im richtigen Verhältnis in der Lösung  $1000H_2O.6K_2SO_4$ , um in der Wärme das Pentasalz zu erhalten. Zur Darstellung des Polyhalits eignet sich die Lösung  $1000H_2O.4K_2SO_4.57MgSO_4$  unter Verwendung seiner Bestandteile, Gyps, Syngenit, Magnesiumsulfat. Krugit ist schwer darzustellen, weil er ein kleines Existenzgebiet hat und weil seine Bildung stark verzögert ist. Bei  $83^{\circ}$  wird als geeignete Lösung angegeben  $1000H_2O.2,5K_2SO_4.51MgSO_4$ . Anhydrit, mit größter Verzögerung in der Bildung, entsteht aus Gyps ohne weiteres von  $60^{\circ}$  an, mit gesättigter Kochsalzlösung von  $35^{\circ}$  an, mit gesättigter Magnesiumchloridlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Paragenesen, welche sich auf die Calciumverbindungen beziehen, werden in folgender Weise auf S. 319 tabellarisch zusammengestellt (+ bedeutet die Möglichkeit einer Paragenese).

Die Reihenfolge der Salzausscheidungen beim Eintrocknen des Meerwassers wird beherrscht durch die nichtcalciumhaltigen Bestandteile. Trägt man in das Diagramm hierfür die Punkte für die beginnende Steinsalz-, bezw. Magnesiumsulfatausscheidung ein und verfolgt man die Krystallisationswege, so ergibt sich für das Eintrocknen folgendes Bild der primären Calciumformen: 1. a) Gyps, b) älteres Steinsalz begleitet der Reihe nach von Gyps, Anhydrit, Polyhalit; 2. Magnesiumsulfat, Steinsalz und Kainit, begleitet successive von Polyhalit und Anhydrit; 3. Carnallit, Kieserit und Steinsalz begleitet von Anhydrit; 4. Magnesiumchlorid, Steinsalz, Kieserit und Carnallit, begleitet von Anhydrit. Krugit

	Anhydrit:	Syngent:	Polyhalit:	Glauberit:	Pentasalz:	Krugit:	Tachhydrit:	Gyps:
Anhydrit	+	+	+	+	+	+	+	+
Carnallit	+	+	+	+	+	+	+	+
Pentasaiz	+	+	+	+	+	+	+	+
CaK	+	+	+	+	+	+	+	+
$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	+	+	+	+	+	+	+	+
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	+	+	+	+	+	+	+	+
Polyhalit	+	+	+	+	+	+	+	+
Kainit	+	+	+	+	+	+	+	+
$MgSO_4 \cdot 7HO_2$	+	+	+	+	+	+	+	+
Krugit	+	+	+	+	+	+	+	+
Syngent	+	+	+	+	+	+	+	+
Astrakanit	+	+	+	+	+	+	+	+
$Na_2SO_4$	+	+	+	+	+	+	+	+
Leonit	+	+	+	+	+	+	+	+
Schönit	+	+	+	+	+	+	+	+
Glauberit	+	+	+	+	+	+	+	+
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	+	+	+	+	+	+	+	+
Kieserit	+	+	+	+	+	+	+	+

kann sich zweimal bilden, nämlich vor der Polyhalitbildung im älteren Steinsalz und nach derselben im Kieserit. Die Zusammensetzung der Lösung ist bei anfangender Steinsalzbildung:  $1000H_2O \cdot 50Na_2Cl_2 \cdot 4,1K_2Cl_2 \cdot 7,8MgCl_2 \cdot 3,8MgSO_4 \cdot 0,71CaSO_4$ , bei anfangender Magnesiumsulfatausscheidung:  $1000H_2O \cdot 12Na_2Cl_2 \cdot 5,8K_2Cl_2 \cdot 40,7MgCl_2 \cdot 20MgSO_4 \cdot 0,09CaSO_4$ . Secundäre Umwandlungen bei  $25^\circ$  können eintreten durch Einwirken von Wasser auf die Calciumverbindungen ohne weiteres oder bei Anwesenheit von anderen Salzen. Glauberit, Pentasulfat, Krugit werden unter  $25^\circ$  durch Wasser total gespalten. Syngent, Tachhydrit und Polyhalit befinden sich im Umwandlungsintervalle. Syngent scheidet Gyps aus unter Bildung der Lösung  $1000H_2O \cdot 3,3K_2SO_4 \cdot 0,25CaSO_4$ , Tachhydrit Magnesiumchlorid unter Bildung der Lösung  $1000H_2O \cdot 90,5CaCl_2$ .

51,5  $MgCl_2$ ; Polyhalit bildet Gyps und Syngenit unter Bildung der Lösung  $1000H_2O.3,5K_2SO_4.56,7MgSO_4$ . Bei Gegenwart anderer Salze ergeben sich bei der Einwirkung von Wasser, indem man die Krystallisationswege im umgekehrten Sinne durchläuft, für die nicht primär vorkommenden Salze verschiedene Möglichkeiten der sekundären Bildung, z. B. für Glauberit aus Anhydrit, Kieserit, Chlornatrium; Syngenit aus Anhydrit, Kieserit, Carnallit. Auch Polyhalit kann sekundär entstehen aus Anhydrit, Kieserit und Kainit.

Ref.: B. Goßner.

**70. H. Steinmetz (in München): Über Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen (Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, 52, 449—466).**

Eine Reihe von Körpern zeigt eine Erscheinung, welche man als Pseudosymmetrie bezeichnet hat, d. h. die Krystalle ahmen durch innige Verzwillingung eine höhere Krystallform nach, die Verzwillingung nimmt mit steigender Temperatur zu und schließlich existieren nur mehr Krystalle von der anfänglich imitierten höheren Symmetrie. Manche dieser Körper sind wirklich polymorph, manche werden am besten durch Annahme einer einzigen Phase für beide Symmetriegrade (Polysymmetrie) erklärt. Verf. prüfte eine größere Anzahl solcher Körper auf Unstetigkeit in der Ausdehnung für verschiedene Drucke beim Übergange in die höher symmetrische Form, um zu entscheiden, ob Polymorphie oder Polysymmetrie vorliegt.

Der größere Teil der untersuchten Körper, die schon einen ziemlich scharfen Umwandlungspunkt besaßen, ergab in diesem Punkte Unstetigkeit, weshalb wirklich Polymorphie vorliegt. *Na-Mg*-Uranylacetat zeigt bei Normaldruck (Umwandlungspunkt  $27,5^{\circ}$ ) keine meßbare Vergrößerung des Volumens, wohl aber Verkleinerung des Ausdehnungscoefficienten. Drucksteigerung erhöht den Umwandlungspunkt. Bei 53 kg Druck ist bei  $30^{\circ}$  eine plötzliche Volumenvergrößerung zu beobachten. Isopropylaminplatinchlorid (Umwandlungspunkt  $32^{\circ}$ ) weist bei der Umwandlung keine meßbare Volumenänderung, wohl aber eine geringe Änderung des Ausdehnungscoefficienten auf. Bei höherem Drucke findet Volumenzunahme statt. Tridymit zeigt eine kleine Unstetigkeit der Volumenzunahme am Umwandlungspunkte. Für Chromglaserit (ohne scharfen Umwandlungspunkt) berechnet sich höchstens eine ganz minimale Volumenänderung, was zugunsten der physikalischen Identität der beiden Symmetriegrade gedeutet wird. Größere Volumenänderung ergab sich in folgenden Fällen: Leadhillit (Umwandlungspunkt  $445^{\circ}$ ), Tetrabromkohlenstoff und Hexachloräthan zeigten eine bedeutende Volumenzunahme, Calciumchloraluminat eine deutliche Abnahme. Polysymmetrische Körper scheinen hiernach unter Substanzen mit bestimmtem Umwandlungspunkte nicht zu erwarten zu sein.

Bei den Versuchen wurde ein Dilatometer mit Petroleum oder Paraffin als Füllflüssigkeit verwendet, in einem Ölbad als Thermostaten. Bei den Druckversuchen stand das Dilatometer unter dem Drucke von flüssiger Kohlensäure; die Dilatometerkugel selbst wurde durch Gegendruck innerhalb eines starkwandigen Messinggefäßes geschützt.

Ref.: B. Goßner.



# XXI. Calcitkrystalle mit neuen Formen.

Von

W. T. Schaller in Washington.

Übersetzt von B. Goßner.

(Hierzu Taf. V.)

## 1. Calcit von Andreasberg.

Einige Calcitstücke, mit dem angegebenen Fundorte »Andreasberg im Harz«, die ich durch einen Händler erhielt, stellten große Tafeln dar, nur mit den Formen  $c\{111\}$  und  $m\{2\bar{1}1\}$ . Andere Stücke bestehen aus Gruppen tafeliger Krystalle, mit etwas ungewöhnlicher Combination. Diese tafeligen Calcite sind in über einander liegenden parallelen oder nahezu parallelen Gruppen, die verticale Säulen, bis zu 4 cm lang, bilden, angeordnet; die einzelnen Individuen sind bis zu 13 mm breit und bis zu 5 mm hoch. Die herrschenden Formen sind  $c\{111\}$  und das Prisma  $m\{2\bar{1}1\}$ ; charakteristisch erscheinen alle die Krystalle durch schmale gerundete Flächen des neuen Prismas  $j\{20.\bar{1}.\bar{1}9\} = \{7.6.\bar{1}3.0\}$ . Auch finden sich häufig sehr kleine Flächen von  $s\{3\bar{2}\bar{2}\} = \{05\bar{5}4\}$  und ganz winzige Flächen von  $v\{20\bar{1}\} = \{21\bar{3}4\}$ . Einige dieser Krystalle, welche scheinbar aus einem einzigen Krystalle bestehen, zeigen eine leichte Trennung parallel der Basis und mögen aus dünneren Tafeln in paralleler Lage aufgebaut sein. Begleitet sind die Calcite von zahlreichen Harmotomvierlingen. Der Winkel  $\varphi$  von  $s\{3\bar{2}\bar{2}\}$  schwankte von  $78^{\circ}38' - 78^{\circ}47'$ ; ber.  $78^{\circ}32'$ .

Die Flächen des dihexagonalen Prismas sind glänzend, aber gerundet, so daß ich genaue Messungen nicht erhalten konnte. Sie lieferten jedoch in der Masse der Reflexe ein helles Signal; auf dieses beziehen sich die unten angeführten Messungen. Die Fläche wurde in der Prismenzone  $mm'$  beobachtet, weswegen Skalenoëder mit complicierten Indices nicht vorliegen können.

$$\begin{array}{rcl}
 \varphi \text{ gemessen} & = & 27^{\circ} 34' \\
 & & 27 \ 20 \quad \varphi \text{ berechnet } \{20.1.19\} = 27^{\circ} 27' \\
 & & 27 \ 32 \\
 & & 27 \ 37 \\
 \hline
 \text{Mittel} & = & 27^{\circ} 31'
 \end{array}$$

Diese Prismenfläche findet sich an allen Krystallen, ist jedoch für die Messung nicht immer geeignet. Die angeführten Resultate lieferte alle ein einziger Krystall. Eigentümlicher Weise wurde diese Form bisher nicht beschrieben, — wenigstens konnte ich keine Angabe finden; es ist dies um so auffallender, als die Stücke angeblich von einem so wohlbekannten Fundorte stammen.

Man kann diese Prismenflächen kaum als Corrosionsformen betrachten oder eine andere secundäre Bildung annehmen. Während die Basis und die Prismenflächen matt erscheinen, weisen sie keine Anzeichen einer Ätzung auf; die neuen Prismenflächen sind zwar gerundet, müssen aber trotzdem als einer sicher gestellten Calcitform zugehörend betrachtet werden. Wie schon erwähnt, findet man die Form an allen Krystallen und zwar mit allen zwölf Flächen an jedem einzelnen Krystalle. Die Krystalle sind in Fig. 4 dargestellt.

## 2. Calcit aus England.

Die zu beschreibenden Krystalle stammen von einer Gruppe mehrerer Individuen; die größte Dimension war  $4 \times 2$  cm. Der Fundort ist nicht genauer bekannt. Der Habitus ist trigonal, in dem ein steiles negatives Rhomboëder vorherrscht. Die an diesen Krystallen beobachteten Formen sind:

$r\{100\} = \{10\bar{1}1\}$ ;  $M\{3\bar{1}\bar{1}\} = \{40\bar{1}1\}$ ;  $n\{4.4.1\bar{1}\} = \{50\bar{5}1\}$ ;  $y\{13.5.5\} = \{60\bar{6}1\}$ ;  $o\{8\bar{3}\bar{3}\} = \{11.0.1\bar{1}.2\}$ ;  $e\{110\} = \{01\bar{1}2\}$ ;  $f\{11\bar{1}\} = \{02\bar{2}1\}$ ;  $d\{33\bar{5}\} = \{08\bar{8}1\}$ ;  $C\{14.14.2\bar{5}\} = \{0.13.1\bar{3}.1\}$ ;  $n\{40\bar{1}\} = \{41\bar{5}3\}$ ;  $G\{702\} = \{72\bar{9}5\}$ ;  $w\{401\} = \{31\bar{4}5\}$ ;  $v\{20\bar{1}\} = \{21\bar{3}4\}$ ;  $Y\{50\bar{3}\} = \{53\bar{8}2\}$ ;  $y\{30\bar{2}\} = \{32\bar{5}4\}$ , und eine neue Form  $p\{35.23.3\bar{7}\} = \{4.20.2\bar{4}.7\}$ .

Die folgende Tabelle enthält die berechneten und beobachteten Werte (Mittel).

Buchstabe:	Symbol:	Nr.	Gemessen:		Berechnet:	
			$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
<i>M</i>	$\{3\bar{1}\bar{1}\}$	3	0° 2'	75° 48'	0° 0'	75° 47'
<i>n</i>	$\{4.4.1\bar{1}\}$	2	0 2	78 11	0 0	78 32
<i>o</i>	$\{8\bar{3}\bar{3}\}$	1	0 12	79 35	0 0	79 33
<i>y</i>	$\{13.5.5\}$	2	0 2	80 11	0 0	80 24
<i>e</i>	$\{110\}$	2	0 0	26 15	0 0	26 15
<i>f</i>	$\{11\bar{1}\}$	5	0 0	63 7	0 0	63 7
<i>d</i>	$\{33\bar{5}\}$	4	0 0	83 1	0 0	82 46
<i>C</i>	$\{14.14.2\bar{5}\}$	1	0 12	85 30	0 0	85 32

Buchstabe:	Symbol:	Nr.	Gemessen:		Berechnet:	
			$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
n	{401}	1	40°55'	56°22'	40°54'	56°26'
G:	{702}	3	12 22	58 22	12 13	58 14
w	{401}	2	14 25	35 5	13 54	35 25
v	{201}	2	19 7	69 10	19 7	69 2
Y	{503}	8	21 43	74 28	21 47	73 51
y	{302}	2	23 21	77 2	23 25	76 54
p	{35.23.37}	13	8 56	72 9	8 57	72 20

Die Indices für die unter {35.23.37} aufgeführte Form konnten nicht endgültig bestimmt werden. Sie findet sich tatsächlich mit vielen Flächen an unseren Krystallen und ist ganz charakteristisch für diese Gruppe, da sie an allen Krystallen auftritt. Sie erscheint jedoch immer gerundet und uneben und liefert entweder eine Gruppe von Reflexen oder zwei bis drei deutliche Signale. Ber.  $\varphi = 8^\circ 57'$ ;  $\varrho = 72^\circ 20'$ .

(Hierher die Tabelle auf S. 324 oben.)

Das Mittel der Werte mit »deutlichem Signal« ist:  $\varphi = 8^\circ 45'$ ,  $\varrho = 72^\circ 11'$ , also mit den vorigen Werten nahezu identisch.

Die Ergebnisse der Messungen sind ähnlich den Winkelwerten der einfachen Form {323} = {4562}; diese sind  $\varphi = 8^\circ 57'$  und  $\varrho = 70^\circ 0'$ . Der Wert für  $\varrho$  ist hinreichend verschieden, um diese Form auszuschließen. Aus den Mittelwerten  $\varphi = 8^\circ 56'$  und  $\varrho = 72^\circ 9'$  finden wir das Verhältnis  $h:k = 1:5$  ( $\varphi$  ber. =  $8^\circ 57'$ ) und  $i:l = 3,392$ ; dies gibt die Indices {4.5.6.13} oder {4.20.24.7} = {35.23.37}. Sie sind nicht ausnehmend compliciert und stimmen gut zu den oben erhaltenen Mittelwerten. Die berechneten Werte sind  $\varphi = 8^\circ 57'$  und  $\varrho = 72^\circ 20'$ . Die obige Beschreibung wurde so detailliert angegeben, um die Aufmerksamkeit auf diese trigonalen Calcite zu lenken, für den Fall, daß sich eine ähnliche Gruppe mit dieser neuen Form finden sollte, die vielleicht durch bessere Messungen eine genaue Bestimmung der Indices ermöglichen könnte.

Ferner wurde eine einzelne Fläche der Form  $C.\{44.44.25\} = \{0.13.13.4\}$  in schlechter Ausbildung mit einem schlechten Reflexe beobachtet. Sansoni<sup>1)</sup> beschreibt diese Form als neu, ebenso Höfer<sup>2)</sup> auf Grund zonaler Beziehungen; Goldschmidt<sup>3)</sup> läßt sie zweifelhaft und vermutet, daß das richtige Symbol {559} ist, obwohl Sansonis Messungen, ebenso wie die meinigen, gut auf {44.44.25} stimmen. Fig. 2 zeigt einen der kleineren Krystalle der Gruppe; die wichtigen Formen sind an einem Eck ausgebildet. Die Combinationen variieren an ähnlichen kristallographischen

1) Diese Zeitschr. 1885, 10, 564.

2) Min.-petr. Mitt. 1894, 12, 487. Diese Zeitschr. 24, 431.

3) Index der Krystallformen, Berlin 1886, 1, 388.

Krystall-Nr.:	Größe der Fläche:	Zahl der Reflexe:	$\varphi$	$\varrho$	Signal	deutlich
1	winzig	2	{ 8° 17'	72° 8'	-	deutlich
			{ 8 20	71 36	-	sehr schwach
1	klein	3	{ 8 23	71 40	-	deutlich
			{ 8 20	72 8	-	sehr schwach
			{ 8 23	71 15	-	-
1	klein	3	{ 8 48	71 59	-	deutlich
			{ 8 26	71 34	-	sehr schwach
			{ 9 1	72 19	-	-
1	klein	3	{ 8 23	71 40	-	deutlich
			{ 8 46	71 5	-	-
			{ 9 6	72 19	-	-
2	winzig	1	8 54	72 15	-	sehr schwach
2	klein	3	{ 9 13	72 17	-	deutlich
			{ 8 52	71 58	-	sehr schwach
			{ 8 15	71 30	-	-
2	klein	—	9 56	72 20	viele Signale	
2	klein	3	{ 10 19	73 23	Signal	sehr schwach
			{ 9 24	72 4	-	-
			{ 10 17	73 43	-	-
2	winzig	2	{ 9 16	72 44	-	deutlich
			{ 8 37	71 48	-	sehr deutlich
3	klein	2	{ 8 44	71 56	-	deutlich
			{ 9 23	72 38	-	-
3	klein	2	{ 9 7	72 38	-	-
			{ 8 34	71 58	-	-
3	winzig	1	9 15	72 36	ein deutliches Signal	
3	klein	1	8 48	72 51	Signal	deutlich
Mittel von 13 Flächen =			8° 56'	72° 9'		

Stellen und erscheinen an verschiedenen Ecken in wechselnder Einfachheit. Die Kanten sind als gerade Linien gezeichnet, sie sind vielfach stark gekrümmt an den Krystallen, besonders an den größeren; diese zeigen auch bedeutend einfachere Combinationen als die kleineren Krystalle. Fig. 3 zeigt die Ausbildung der größeren Krystalle.

### 3. Calcit aus Californien.

Diese Krystalle sammelte ich vor einigen Jahren. Sie fanden sich in Hohlräumen, anscheinend in einem veränderten Gesteine, nahe bei Fort Point, San Francisco. Der Fundort ist derselbe, der auch Pektolith,

Datolith<sup>1)</sup>, Apophyllit und Gyrolith<sup>2)</sup> geliefert hatte, wenn auch die hier beschriebenen Krystalle nur von Quarz begleitet erschienen. Sie zeigten den gewöhnlichen skalenödrischen (*v*) Habitus des Calcit mit *e* und *r* am Ende und erreichen oft eine Größe von mehreren Centimetern. Sie sind etwas verschieden von den gewöhnlichen Calcitkrystallen, insofern als sich fast immer die Form  $Y\{50\bar{3}\}$  mit sehr kleinen Flächen unter *v* und winzige Flächen von  $N\{9.5.\bar{1}\bar{1}\}$  vorfinden. Ein einzelner, farbloser und durchsichtiger Krystall mit einem Durchmesser von 4 mm zeigte einige Unterschiede gegenüber den anderen Krystallen und wurde deswegen gemessen. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die *e*-Flächen ganz fehlen und durch zwei Flächen von  $y:\{530\} = \{23\bar{5}8\}$  ersetzt sind. Ferner wurde eine neue Form in der Zone *re* gefunden.

Die beobachteten Formen sind:  $v\{20\bar{1}\}$ ,  $Y\{50\bar{3}\} = \{53\bar{8}2\}$ ,  $y:\{530\} = \{23\bar{5}8\}$ ,  $N\{9.5.\bar{1}\bar{1}\} = \{4.16.\bar{2}\bar{0}.3\}$  und die neue Form  $\mathfrak{f}\{760\} = \{4.6.\bar{7}.43\}$ .

Die berechneten und beobachteten Werte gibt folgende Tabelle.

Buchstabe:	Symbol:	Zahl der Mess.:	Gemessen:		Berechnet:	
			$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
<i>v</i>	$\{20\bar{1}\}$	2	19° 4'	69° 4'	19° 7'	69° 2'
<i>Y</i>	$\{50\bar{3}\}$	2	24 42	74 13	24 47	73 51
<i>y:</i>	$\{530\}$	6	23 22	28 19	23 25	28 15
<i>N</i>	$\{9.5.\bar{1}\bar{1}\}$	4	10 55	80 32	10 54	80 35
$\mathfrak{f}$	$\{760\}$	3	7 34	26 27	7 35	26 27

Von der neuen Form waren nur drei Flächen vorhanden. Sie sind alle klein und glänzend, aber gestreift, wie fast alle Flächen in dieser Zone. Die Streifung verursacht, daß die Reflexe, besonders der erste, sich verbreitern und keine genauen Messungen liefern.

Die drei Messungen sind:

Berechnet für $\{760\} = \varphi = 7^{\circ}35'$	$\varrho = 26^{\circ}27'$
Gemessen: 1.	7 57      26 34
2.	7 4      26 24
3.	7 1      26 24

Die Form kann als recht sicher gestellt gelten. Fig. 4 stellt die ideale Combination dar, welche die gemessenen Krystalle zeigten.

#### 4. Calcit von Neu-Mexico.

Diese Krystalle erhielt ich von Herrn C. H. Gordon. Fundort ist die Macey-Grube,  $2\frac{1}{4}$  Meilen östlich von Hillsboro, Neu-Mexico. Es sind

1) Bull. Dep. Geol. Univ. Cal. 1904, 2, Nr. 40. Diese Zeitschr. 87, 82.

2) Bull. U. S. Geol. Survey 1905, 262, 124. Diese Zeitschr. 48, 390.

lose Krystalle, 1 cm dick und etwas länger und begleitet von großen Endlichtkrystallen. An den Calciten haftet oft weiße oder rötliche Gangart. Fast alle Krystalle, die gewöhnlich an beiden Enden ausgebildet sind, zeigen ausschließlich das Prisma  $m\{2\bar{1}1\}$  und das negative Rhomboëder  $e\{110\}$ . Die  $e$ -Flächen sind parallel der Kante zu  $r$  gestreift während die Prismenflächen von dreiseitigen Eindrücken oder Ätzfiguren bedeckt sind. Diese dreiseitigen Eindrücke sind immer gegen die  $e$ -Fläche gerichtet, indem die Basis des Dreieckes am nächsten der  $r$ -Fläche liegt.

Zwei Krystalle weichen von den anderen bedeutend ab; sie wurden deswegen gemessen und gaben die unten angeführten Resultate. Krystall Nr. 1 ist prismatisch, 12 mm lang und 4 mm dick, farblos und durchsichtig. Er ist in Fig. 5 dargestellt in seiner wirklichen Ausbildung; nur das schmale Skalenoëder in der Zone  $re$  ist weggelassen.

Die vorhandenen Formen sind:  $m\{2\bar{1}1\}$ ,  $a\{101\}$ ,  $r\{100\}$ ,  $M\{3\bar{1}1\}$ ,  $\omega\{19.9.9\} = \{28.0.\bar{2}8.1\}$ ,  $e\{110\}$ ,  $w\{401\}$ ,  $g\{720\} = \{52\bar{7}9\}$ ,  $t\{301\}$ ,  $v\{20\bar{1}\}$  und die neue Form  $l\{19.10.\bar{2}0\} = \{3.10.\bar{1}3.3\}$ .

Tabelle der Winkelwerte:

Buchstabe:	Symbol:	Zahl der Mess.:	Gemessen:		Berechnet:	
			$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
$r$	$\{2\bar{1}1\}$	3	0° 1'	44° 36'	0° 0'	44° 36'
$M$	$\{3\bar{1}1\}$	3	0 1	73 44	0 0	75 47
$\omega$	$\{19.9.9\}$	3	0 1	87 48	0 0	87 55
$e$	$\{110\}$	1	0 5	26 16	0 0	26 15
$w$	$\{401\}$	1	14 8	35 20	13 54	35 25
$g$	$\{720\}$	2	15 56	34 27	16 6	34 23
$t$	$\{301\}$	1	19 55	32 57	19 7	33 7
$v$	$\{20\bar{1}\}$	4	19 6	69 7	19 7	69 2
$l$	$\{19.10.\bar{2}0\}$	2	12 56	75 33	12 44	75 31

Von der neuen Form  $\{19.10.\bar{2}0\}$  fanden sich nur zwei Flächen; beide lieferten schlechte Reflexe. Das eine Signal war schlecht, aber deutlich und entsprach den Werten:

$$\begin{aligned}\varphi &= 12^\circ 54' \text{ (berechnet } 12^\circ 44'), \\ \varrho &= 75^\circ 36' \text{ ( } - \text{ } 75^\circ 31').\end{aligned}$$

Die Grenzen von wiederholten Messungen an beiden Flächen sind:

	$\varphi$	$\varrho$
1.	12° 42'—13° 3'	75° 30'—75° 36'
2.	12 24—13 17	75 29—75 36
Mittel:	12° 56'	75° 33'
Berechnet für $\{19.10.\bar{2}0\}$ :	12° 44'	75 31

Die Form lag auch in der Zone  $[rm]$ . Für den Winkel  $(100) : (19.\bar{2}0.\bar{1}0)$

wurde der Wert  $50^{\circ}35'$  gefunden; ber.  $50^{\circ}46'$ . Die Form, welche Fig. 5 zeigt, kann man als sichergestellt betrachten. Krystall Nr. 2 ist unvollständig und in seinem jetzigen Zustande von nahezu gleicher Größe nach den verschiedenen Richtungen; der Durchmesser beträgt 4 cm. Der Krystall ist farblos, teilweise durchsichtig und teilweise wolkig getrübt und durchscheinend.

Die Formen sind:  $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $r\{100\}$ ,  $e\{110\}$ ,  $f\{11\bar{1}\}$  und die drei neuen Formen  $o\{31.34.\bar{1}\bar{1}\} = \{0.14.\bar{1}\bar{1}.17\}$ ,  $O\{7\bar{1}\bar{3}\} = \{8.2.\bar{1}\bar{0}.3\}$  und  $q\{7.5.\bar{1}\bar{1}\} = \{2.16.\bar{1}\bar{8}.1\}$ .

Tabelle der Winkel.

Buchstabe:	Symbol:	Zahl der Mess.:	Gemessen:		Berechnet:	
			$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
$r$	$\{100\}$	1	$0^{\circ}29'$	$44^{\circ}56'$	$0^{\circ}0'$	$44^{\circ}36'$
$e$	$\{110\}$	3	0 0	26 15	0 0	26 15
$f$	$\{11\bar{1}\}$	2	0 0	63 33	0 0	63 7
$o$	$\{31.34.\bar{1}\bar{1}\}$	3	0 0	39 2	0 0	39 5
$O$	$\{7\bar{1}\bar{3}\}$	2	10 29	70 58	10 54	71 38
$q$	$\{7.5.\bar{1}\bar{1}\}$	4	5 43	86 33	5 49	86 36

Die großen Flächen von  $\{7\bar{1}\bar{3}\}$  sind matt und geben keine deutlichen Reflexe, sondern bloß einen Lichtschein. Zwei Flächen wurden mit folgenden Resultaten gemessen:

Berechnet	$\varphi = 10^{\circ}54'$	$\varrho = 71^{\circ}38'$
Gemessen 1.	10 24	71 7
Gemessen 2.	10 36	70 48

Trotz der schlechten Reflexe können die Messungen doch zur Bestimmung der Indices dienen; außerdem findet sich die Form mit großen ebenen Flächen und sie kann als sichergestellt gelten. Das entsprechende negative Skalenoëder  $B\{51\bar{5}\} = \{2.8.\bar{1}\bar{0}.3\}$  wurde mehrere Male wahrgenommen. Die Flächen der Form  $o\{31.34.\bar{1}\bar{1}\} = \{0.14.\bar{1}\bar{1}.17\}$  sind glänzend und geben gute Reflexe. Es wurde der Winkel zwischen drei Flächen dieser Form und  $e$  gemessen mit folgenden Resultaten:

$(31.34.\bar{1}\bar{1}) : (110) = 12^{\circ}52' - 12^{\circ}53'$	$\varrho = 39^{\circ}7' - 39^{\circ}8'$
12 44 — 12 45	38 59 — 39 0
12 43 — 12 44	38 58 — 38 59
Mittel: $\varrho = 39^{\circ}2'$	
Grenzen: $38^{\circ}58' - 39^{\circ}8'$	

Die einzige Form, für die der Winkel stimmt, ist die complicierte Form  $\{31.34.\bar{1}\bar{1}\}$ . Zwei Formen mit einfacheren Indices, die der Form  $\{31.34.\bar{1}\bar{1}\}$  nahe kommen, enthält folgende Tabelle, aber die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist unbefriedigend.

Berechnet für {11.11.4}	$\varphi = 39^{\circ}25'$
- - {20.20.7}	$\varphi = 38\ 54$

Vier Flächen der Form  $q\{7.5.11\} = \{2.16.18.1\}$  finden sich, während der übrige Teil des Krystalles weggespalten ist. Die Flächen sind alle glänzend, aber stark gerundet und bilden bisweilen mit  $m\{211\}$  eine gerundete Begrenzungsfläche. In der Mitte der Masse der Reflexe konnte jedoch ein helles Signal erhalten werden; auf diese einzelnen hellen Signale beziehen sich die Messungen.

Berechnet	$\varphi = 50^{\circ}49'$	$\varphi = 86^{\circ}36'$
Gemessen	5 48	86 39
	5 34	86 27
	5 54	86 33
	5 37	86 33
Mittel	5043'	86033'

Messungen der Prismenfläche (in der Zone  $[cem]$ ) gaben  $\varphi = 89^{\circ}58'$ , anstatt  $90^{\circ}0'$ . Die Messungen stimmen zwar sehr gut mit den berechneten Winkeln, aber die Form ist so stark gerundet, daß sie nicht als sicher gestellt gelten kann. Sie ist unter die zweifelhaften Formen einzureihen. Fig. 6 gibt die Formen und den Krystall mit möglichster Annäherung an die wirkliche Ausbildung.

### 5. Calcit von Rhode Island.

Die Krystalle verdanke ich Herrn A. L. Stevens aus Providence, Rhode Island. Als Fundort ist Dexter Lime Quarry, Lincoln, R. J., angegeben. Sie sitzen auf Kalkstein und sind begleitet von einem perlmutterglänzenden Mineral von der Form fast farbloser Spärolithe, welche oberflächlich gebräunt sind. Andere Stücke zeigen »Nakrit«, ein talk- oder glimmerähnliches Mineral, Quarz in flachen Krystallen und gekrümmte Rhomboëder von Dolomit.

Der Calcit findet sich in drei Krystalltypen:

- 1) das einfache Rhomboëder  $r\{100\}$  vorherrschend;
- 2) anscheinend prismatische Krystalle, die näher beschrieben werden sollen;
- 3) skalenoëdrische Krystalle mit großen Flächen von  $v\{201\}$ ; sie sind jedoch so stark gerundet, daß Messungen nicht möglich waren.

Die Krystalle des zweiten Typus finden sich an den Rhomboëdern des ersten Typus und sind nicht über einige mm lang, während die Dicke der einfachen Rhomboëder selten über 1 mm beträgt. Die rhomboëdrischen Krystalle sind gewöhnlich ebenflächig und glänzend, jene des zweiten Typus stark angeätzt und gerundet und nicht recht geeignet für gute Messungen.



Der Habitus ist prismatisch infolge der Anwesenheit des negativen Rhomboëders  $\Psi\{6.6.\bar{1}\bar{1}\} = \{0.17.\bar{1}7.4\}$  und einer mit  $a\{10\bar{1}\}$  vicinalen Form mit dem angenäherten Symbol  $t\{17.0.\bar{1}\bar{6}\} = \{17.16.3\bar{3}.4\}$ . Prismenflächen wurden an dem einen gemessenen Krystalle nicht wahrgenommen.

Die Formen sind:  $e\{110\}$ ,  $\varepsilon\{22\bar{1}\}$ ,  $\Psi\{6.6.\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $S:\{11.0.\bar{8}\} = \{11.8.\bar{1}\bar{9}.3\}(?)$ ,  $t\{17.0.\bar{1}\bar{6}\} = \{17.16.3\bar{3}.4\}(?)$ .

Die Flächen der meisten Formen sind so schlecht, daß die richtigen Symbole nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln waren. Fig. 7 zeigt im allgemeinen das Aussehen der Krystalle, nur ist die Kante der beiden Flächen als gerade Linie dargestellt, während in Wirklichkeit die Flächen häufig gekrümmt und gerundet sind. Mit Hilfe der  $e$ -Flächen wurde der Krystall in polare Stellung gebracht und die übrigen Formen gaben folgende Werte bei der Messung:

$\varepsilon\{22\bar{1}\}$ .	$\varphi$ berechnet	$= 44^{\circ}36'$
	gemessen	47 53
		45 45
		$42^{\circ}-45^{\circ}$

Alle Flächen gaben eine Masse von Reflexen.

$\Psi\{6.6.\bar{1}\bar{1}\}$ .	$\varphi$ berechnet	$= 86^{\circ}35'$
	gemessen	87 7
		86 42
		86 45
		86 46
		86 30
		86 ca.

Alle Flächen gaben bloß eine helle Lichtmasse, auf deren Mitte sich die angegebenen Werte beziehen.

$S:\{11.0.\bar{8}\}$ .	$\varphi$ berechnet	$= 24^{\circ}48'$	$\varphi = 79^{\circ}34'$
	gemessen	25 45	78 42
		25 35	78 5

Die Übereinstimmung ist nur angenähert, aber die Flächen sind so schlecht, daß nur zwei von den sechs Flächen eben mit einiger Annäherung gemessen werden konnten.

$t\{17.0.\bar{1}\bar{6}\}$ .	$\varphi$ berechnet	$= 28^{\circ}59'$	$\varphi = 87^{\circ}58'$
	gemessen	29 27	88 8
		28 44	87 54
		29 24	87 24
		28 26	87 28

Hier ist wiederum das Symbol nur angenähert. Ändern wir die Orientierung des Krystalles entsprechend den Winkeltabellen von Goldschmidt,

dann werden die Indices der letzten Form  $\{100.49.50\} = \{49.4.50.1\}$  und sie könnten ebenso gut  $\{101.50.51\} = \{50.1.51.1\}$  usw. sein. Selbst bei der hier gewählten Orientierung stimmt das Mittel der vier gemessenen Winkel für mehrere Formen.

Mittel der vier Winkel	$\varphi = 28^{\circ}59'$	$\varrho = 87^{\circ}42'$
Berechnet für $\{17.0.76\}$	28 59	87 58
$\{16.0.75\}$	28 56	87 50
$\{15.0.74\}$	28 52	87 41

Die wirklichen Indices konnten also nicht bestimmt werden. Es ist eine Form, deren Indices einer der angeführten Formen nahe kommen, aber doch zu weit vom Prisma  $a\{101\}$  abweichen, um eine Identifizierung mit dieser Form zu rechtfertigen. Ich konnte keine Form für den Calcit finden, welche den angeführten nahe käme; deswegen würde sie neu erscheinen, wenn sie auch nicht endgültig sichergestellt werden kann.

### 6. Calcit von Texas.

Ein Krystall von skalenoëdrischer Ausbildung, von der Mariposa- und Marfa-Grube, Terlingua, Texas, der von Montroydit und Terlinguaft begleitet war, zeigte die Formen:  $r\{100\}$ ,  $\varepsilon\{227\}$ ,  $v\{201\}$ ,  $t\{301\}$ ,  $\{217\}$  und die neue Form  $h\{16.5.0\} = \{11.5.76.21\}$ .

Die Messung ergab:

Buchstabe:	Symbol:	Gemessen:		Berechnet:	
		$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$
$\varepsilon$	$\{227\}$	$0^{\circ} 2'$	$44^{\circ}37'$	$0^{\circ} 0'$	$44^{\circ}36'$
$t$	$\{301\}$	49 23	33 7	49 7	33 7
$\{$	$\{217\}$	49 6	51 34	49 7	52 32
$h$	$\{16.5.0\}$	47 39	33 43	47 47	33 40

Das negative Rhomboëder  $\varepsilon\{227\}$ , eine seltene Form, tritt mit drei sehr kleinen Flächen auf, welche schlechte Reflexe liefern. Die neue Form zeigt nur eine sehr kleine Fläche ohne Streifung mit einem guten Reflexe. Sie liegt sehr nahe der begleitenden Form  $t\{301\}$ . Das Signal ist ein schwacher Lichtfleck.

Die Messung auf beiden Seiten des Signals ergab:

$$\varphi = 17^{\circ}25' - 17^{\circ}53', \quad \varrho = 33^{\circ}42' - 33^{\circ}44'$$

$$\text{Berechnet } 17^{\circ}47' \quad 33^{\circ}40'$$

Die Indices sind etwas compliciert; ändert man die Orientierung nach Goldschmidt ( $G_2$ ), dann werden die Indices  $\{23.2.4\} = \{7297\}$  und die Form fügt sich gut zwischen zwei bekannte Formen.

$$\begin{aligned} \{10.1.2\} &= \{6286\} (G_2), \\ \{23.2.4\} &= \{7297\} \text{ neue Form } (G_2), \\ \{13.1.2\} &= \{8.2.70.8\} (G_2). \end{aligned}$$

Obwohl die Form nur einmal beobachtet ist, so kann sie doch als recht sicher gestellt gelten.

Den Krystall zeigt Fig. 8. Die neue Form ist jedoch nicht eingezeichnet; ihre Lage ist leicht zu erkennen, da sie sehr nahe  $t\{301\}$  liegt.

### Zusammenfassung.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen, neuen Calcitformen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, mit Angabe der zugehörigen Winkel  $\varphi$  und  $\varrho$ .

Sichergestellt sind:

	Symbol:	$\varphi$	$\varrho$
1.	$j\{20.1.19\} = \{7.6.13.0\}$	$27^{\circ}27'$	$90^{\circ}0'$
2.	$o\{34.34.11\} = \{0.14.11.17\}$	0 0	39 5
3.	$O\{713\} = \{8.2.10.3\}$	10 54	71 38
4.	$h\{16.5.0\} = \{11.5.16.24\}$	17 47	33 40
5.	$t\{760\} = \{1.6.7.13\}$	7 35	26 27
6.	$l\{19.10.20\} = \{3.10.13.3\}$	12 44	75 34

Zweifelhaft bleiben folgende drei Formen:

1)  $p\{35.23.37\} = \{4.20.21.7\}$ . Die Symbole sind wahrscheinlich richtig, aber die Form soll als zweifelhaft gelten, weil die Flächen für eine befriedigende Messung zu uneben sind.

2)  $q\{7.5.11\} = \{2.16.18.1\}$  zweifelhaft, weil die Flächen zu stark gerundet sind.

3)  $t\{17.0.16\} = \{17.16.33.1\}$  zweifelhaft; die Flächen sind gerundet und uneben.

## XXII. Über Fichtelit von Borkovic in Böhmen.

Von

Fr. Plzák und V. Rosický in Prag.

(Mit 4 Textfiguren.)

Herr Professor Engelbert Novák in Soběslau in Böhmen hat an Herrn Hofrat Prof. Dr. Karl Vrba einige Stücke Kiefernholz aus den ausgedehnten Torflagern bei Borkovic (SW. von Soběslau) eingesandt, an denen teils krystallinische Krusten, teils ziemlich gut entwickelte Krystalle von Fichtelit vorhanden waren, das Holz überdies mit Fichtelit reichlich imprägniert war. Herr Hofrat Prof. Dr. Karl Vrba war so freundlich, das Material den oben Angeführten zur Untersuchung zu überlassen, wofür ihm dieselben ihren ehrerbietigen Dank aussprechen. Die morphologischen und physikalischen Eigenschaften des Fichtelit wurden im mineralogischen Institute der böhmischen Universität von Rosický, die chemischen Eigenschaften von Plzák im chemischen Institute der böhmischen Universität untersucht.

### I.

Der Fichtelit von Borkovic imprägniert bräunliche, ziemlich gut erhaltene Kiefernstämmen, sowohl längs der Jahresringe als auch in den Querspalten. Die krystallinischen Krusten desselben bestehen aus ziemlich großen, stark glänzenden, farblosen oder gelblichen Blättchen, die bis  $\frac{1}{4}$  cm breit sind. Die Krystalle, welche einen tafeligen Typus aufweisen, sind entweder mit der Fläche oder mit der Seite an der Unterlage angewachsen. Einer gütigen Mitteilung des Herrn Universitätsprofessors Dr. B. Němec zufolge gehören die fichtelitführenden Stämme der gemeinen Kiefer, *Pinus silvestris*, an.

Über Fichtelit von Borkovic berichtet eine kurze Notiz von J. Krejčí<sup>1)</sup>. Krejčí fand das Mineral auf Stämmen und Wurzeln einer Kiefergattung,

1) Über einen für Böhmen neuen mineralogischen Fund usw. Sitzungsber. d. königl. böhm. Gesellsch. d. Wissensch., Prag 1878, 344—345.

die er als *Pinus uliginosa* bestimmt hatte. Die von ihm gesammelten Fichtelitkrystalle waren bis 43 mm lang, 5 mm breit, monoklin und jenen von Redwitz in Bayern vollkommen ähnlich, aber bedeutend besser entwickelt.

Über dieselbe Localität berichtet auch Helmhacker<sup>1)</sup>.

Unter ähnlichen Umständen wie bei Borkovic wurde Fichtelit auch in anderen Torflagern des Königreichs Böhmen vorgefunden. Reuß beschrieb im Jahre 1854 dieses Mineral aus den Franzensbader Torfen<sup>2)</sup>, wo es sich in der Form von »wachsartig glänzenden krystallinischen, zusammengehäuften Blättchen in den Spalten der Holzstücke« befindet.

Helmhacker<sup>3)</sup> erwähnt Fichtelit aus den Torflagern, die an der böhmisch-mährischen Grenze bei Radostín [S. von Vojnoměstec] gelegen sind. Der Fichtelit kommt hier krustenartig an den Stämmen und Wurzeln der *Pinus uliginosa* vor.

Bieber<sup>4)</sup> führt Fichtelit aus den Torfgründen in der Umgebung von Eger und Franzensbad an. Das Vorkommen von Fichtelit an ausländischen Localitäten ist ganz analog jenem der böhmischen Fundorte; z. B. bei Redwitz im Fichtelgebirge, Rosenheim in Oberbayern, Utznach in der Schweiz, Holtegaard in Dänemark, Handforth in Cheshire, Elsefeth, Salzen-deich in Oldenburg. Immer sind es Stämme und Wurzeln von Kieferarten: *Pinus silvestris*, *Pinus uliginosa* und *Pinus australis*, welche in dem Torfe liegen und Fichtelit führen. Demgemäß ist die Ansicht begründet, daß Fichtelit ein umgewandeltes Harz der Kiefer ist, und diese Erklärung der Entstehung ist auch allgemein als richtig anerkannt worden. Für die böhmischen Localitäten wurde sie schon von Krejčí ausgesprochen.

Über die Krystallographie des Fichtelites finden wir nähere Nachrichten bei Clark<sup>5)</sup>, welcher künstliche Krystalle, die er durch Umkrystallisieren der krystallinischen Masse von Redwitz bereitet hatte, untersuchte. Diese Krystalle, die einen tafeligen Habitus zeigten, waren monoklin, nach der *b*-Axe verlängert und hatten eine ausgesprochene hemimorphe Ausbildung. Clark beobachtete folgende Formen<sup>6)</sup>:  $c\{001\}$ ,  $d\{100\}$ ,  $o\{110\}$ ,  $d'\{101\}$ ,  $o'\{111\}$ .

Die hemimorphe Ausbildung besteht darin, daß die Form *o* nur mit den Flächen der linken Hälfte, die Form *o'* nur mit jenen der rechten Hälfte auftritt. Die Winkel, die in der ersteren Arbeit von Clark angeführt

1) Tschermaks min. u. petr. Mitteil. 1876, 38.

2) Lotos 1854, 1, 216.

3) l. c.; Archiv pro výzkum Čech. (Praha) 1881, 5 (4), 110.

4) Das Mineralmoor der »Soos«, Marburg 1887.

5) Annalen der Chemie und Pharmacie 1857, 108, 286—248; 1861, 119, 226—228.

6) In der ersteren Abhandlung bezeichnet Clark die Krystallflächen wie folgt:  
 $p = c$ ,  $o = d$ ,  $i = d'$ ,  $m = o$ .

werden (1), stimmen nicht genau mit denjenigen in der späteren Arbeit (2) überein, wie aus der beigegebenen Winkeltabelle ersichtlich ist.

Natürliche Fichtelitkrystalle von Elsfléth und Großenmeer in Oldenburg wurden von Schuster<sup>1)</sup> gemessen. Diese Krystalle, von denen bloß eine geringe Anzahl meßbar war, wiesen folgende Combination auf:

$$\{001\}, \{100\}, \{110\}.$$

Auch Schuster schließt auf die monokline Krystallform des Fichtelites, doch den von Clark beobachteten Hemimorphismus konnte er nicht bestätigen. Groth führt in seiner bekannten Übersicht  $\beta = \text{ca. } 127^\circ$ ;  $a : b : c = 1,415 : 1 : 1,734$  an.

Von auf dem Kiefernholze von Borkovic angewachsenem Fichtelit wurden 16 am besten entwickelte und stark glänzende Krystalle gemessen.

Die mit der breitesten Fläche (Basisfläche) angewachsenen Krystalle zeigen die Randzone ringsum entwickelt. Die monoklinen stets tafeligen Krystalle sind farblos, oder infolge eingewachsener Verunreinigungen gelblich; sie weisen bei vollkommener Entwicklung sechseckige Formen auf, sind  $1-3\frac{1}{2}$  mm breit und  $\frac{1}{2}-1$  mm hoch, selten sind die Tafeln nach der Kante  $(001) : (110)$  etwas verlängert. An den erwähnten Krystallen wurden mit dem Reflexionsgoniometer zehn Formen sichergestellt, von denen fünf mit \* bezeichnete für den Fichtelit neu sind:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $*g\{101\}$ ,  $*e\{201\}$ ,  $*x\{301\}$ ,  $*z\{011\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $*y\{111\}^2$ .

Die Basis  $c\{001\}$  ist an allen Krystallen vorhanden und kann als die dominierende Form bezeichnet werden; ihre Ausbildung ist aber nicht immer die beste; oft sind die Basisflächen matt, ihr Glanz durch mechanische Einschlüsse gestört, oder die Flächen gekrümmt und deformiert, wodurch das Signal verwischt erscheint, in welchem Falle die Kantenwinkel nur annähernd mittels der vorgesteckten Lupe gemessen werden können. An den 16 Krystallen lieferten nur zehn Basisflächen gute Signale; alle übrigen nur verwischte Bilder.

Das Orthopinakoid  $a\{100\}$  hat infolge geringer Dicke der Krystalle schmale, meistens auch rauhe und schlecht reflectierende Flächen; es ist stets vorhanden, doch nur sieben Flächen desselben reflectierten gut.

Das Prisma  $m\{110\}$  kommt auch an allen Krystallen mit kleinen Flächen vor, die oft gut reflectieren, öfters aber auch rauh sind und nur einen schwachen Schimmer aufweisen. Die Prismenflächen sind schmal und unvollständig entwickelt, wenn mit ihnen die Pyramidenflächen  $\{111\}$  auftreten.

1) Tschermaks min. u. petr. Mitteil. 1886, 7, 88.

2) Anstatt einiger von Clark gebrauchten Buchstaben für einzelne Flächen benutzte ich folgende Bezeichnung:  $d$  ersetzte ich mit  $a$ ,  $d'$  mit  $d$ ,  $o = m$ ;  $o' = o$ .

Eine recht verbreitete Form ist das positive Orthodoma  $d\{101\}$ , welches nicht selten nur eine gut entwickelte Fläche aufweist; die Gegenfläche fehlt dann oder ist schlecht ausgebildet. Die Flächen dieser Form sind immer schmaler, als jene des Orthopinakoides, aber ihre Signale gehören mitunter zu den besten, welche die Fichtelitkrystalle bieten.

Das negative Orthodoma  $g\{101\}$  wurde bloß an vier Krystallen mit schmalen, schlecht entwickelten und unvollkommen reflectierenden Flächen beobachtet. Zweimal wurde diese Form mit der Basis oscillatorisch combinirt nachgewiesen.

Selten sind die Orthodomen  $e\{201\}$  und  $x\{30\bar{1}\}$ . Die erstgenannte Form wurde an vier Krystallen immer mit unvollkommen entwickelten Flächen constatirt. Die Form  $x$  wurde an einem einzigen Krystalle als schmale Fläche  $\{30\bar{1}\}$  vorgefunden.

Vereinzelt wurde auch das Klinodoma  $z\{0\bar{1}1\}$  mit der Fläche  $\{0\bar{1}1\}$  beobachtet; diese war recht klein und matt, doch konnte sie durch Messung zu  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{\bar{1}10\}$  und  $\{001\}$  sicher gestellt werden.

Für die Beurteilung des Grades der Symmetrie der Fichtelitkrystalle sind von hohem Interesse die Flächen der positiven Pyramide  $o\{111\}$ . Dieselbe ist ausnahmslos nur mit ihrer rechten Hälfte vorhanden, also mit den Flächen  $\{111\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ . Die linke Seite dieser Form ist niemals beobachtet worden. Diese Flächenverteilung entspricht vollkommen der sphenoidischen Klasse (monokline Hemimorphie), wie sie schon Clark an den künstlichen Krystallen erkannt hatte. Die Pyramide  $o$  wurde an sechs Krystallen beobachtet; ihre Flächen sind rauh und die Signale infolgedessen matt. Wo die Pyramidenflächen vorhanden sind, fehlt, wie oben bemerkt worden ist, die rechte Seite des Prismas, oder dieselbe ist unvollkommen entwickelt.

Die negative Pyramide  $y\{1\bar{1}1\}$  wurde auf einem einzigen Krystalle als eine sehr schmale, matte Fläche  $\{1\bar{1}1\}$  vorgefunden. Sie gehört also der linken Hälfte der betreffenden Pyramide an. An den gemessenen Krystallen sind hauptsächlich folgende Combinationen beobachtet worden:

$c a m d o$ ;  
 $c a m d e o$ ;  
 $c a m d g y$ ;  
 $c a m d x$ ;  
 $c a m d z$ .

Fig. 4 stellt einen Fichtelitkrystall vor, an dem alle erwähnten Formen in der verhältnismäßigen Größe gezeichnet sind. Von den Formen  $x$ ,  $y$  und  $z$  ist immer nur je eine Fläche abgebildet, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Die künstlichen vom Doc. Dr. Fr. Plzák dargestellten Fichtelitkrystalle zeichnen sich durch bedeutende Größe und Vollkommenheit aus; die

rasch gebildeten sind tafelig-nadelig und weisen bis mehrere cm Länge auf. Diejenigen, die langsam krystallisierten, erreichen höchstens 2 cm Länge,  $\frac{1}{2}$  cm Breite und etwa 1 mm Höhe. Beide Arten dieser Krystalle sind nach

Fig. 1.

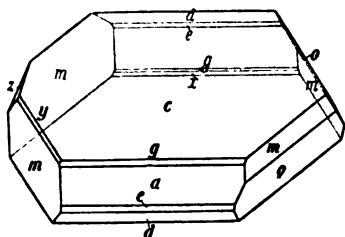
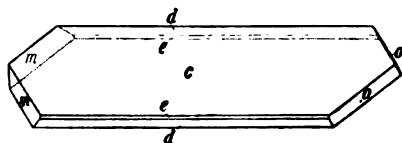


Fig. 2.



der  $b$ -Axe verlängert; seltener weisen die künstlichen Krystalle mehr isometrische, sechsseitige Tafeln auf. Die künstlichen Krystalle sind wasserhell und im Vergleiche mit den natürlichen an Formen minder reich, jedoch viel besser entwickelt. Es wurden an sechs gemessenen Krystallen folgende Formen constatiert:  $c$ ,  $d$ ,  $m$ ,  $o$ ,  $e$ .

Die größte Fläche ist wieder  $c\{001\}$ , sie gibt gute Signale. Auch ist immer das positive Orthodoma  $d\{101\}$  vorhanden, das meistens die ganze Höhe des Krystalles in der orthodiagonalen Zone einnimmt. Niemals wurde das Orthopinakoid  $a$  gefunden; bloß einmal erschien das Orthodoma  $e\{201\}$  als sehr schmale Fläche zwischen  $d$  und  $e$ . Die gut entwickelten Prismenflächen  $m$  und die Pyramide  $o$  bestätigen durch ihre Lage vollends die bei den natürlichen Krystallen erkannte Polarität nach der  $b$ -Axe, indem die Pyramiden nur an der rechten Seite vorhanden sind, an welcher die Prismenflächen entweder überhaupt fehlen, oder sehr untergeordnet auftreten.

Fig. 2 stellt einen künstlichen Fichtelitkrystall mit ausgeprägt hemimorphem Charakter vor.

Wie aus der beigelegten Winkeltabelle ersichtlich ist, haben die Messungen, welche von Clark und Schuster durchgeführt wurden, meistens nur annähernden Wert und weichen manchmal ziemlich bedeutend untereinander, sowie auch von den Zahlen, die ich an den besten natürlichen und künstlichen Krystallen beobachten konnte, ab. Auch Groth gibt den Winkel  $\beta$  nur annähernd als  $127^\circ$  an. Da einige Messungen an meinem Materiale mit ziemlicher Genauigkeit vorgenommen werden konnten, namentlich jene, die sich auf die Flächen  $c$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $o$  an künstlichen Krystallen beziehen, habe ich aus den besten Messungen die Krystallelemente und aus diesen die theoretischen Winkelwerte berechnet.

Aus den besten Messungen:



$$c(001):m(110) = 66^{\circ}50'$$

$$:d(\overline{1}01) \quad 74 \quad 50$$

$$d(\overline{1}01):o(\overline{1}11) \quad 54 \quad 8$$

$$\beta = 126^{\circ}47\frac{1}{4}'$$

folgt

und

$$a:b:c = 1,4330:1:4,7563.$$

Die in der Winkeltabelle angeführten Messungen stimmen meistens ziemlich gut mit den theoretischen Werten überein.

Ein künstlicher Krystall weist eine Zwillingsbildung nach der Basisfläche auf, wie solche schon Schuster beobachtet hatte.

	Beob. natürl. Kryst.:	Zahl der Kant.:	Beob. künstl. Kryst.:	Zahl der Kant.:	Berechn.:	Clark:	Schuster
$c(001):a(100)$	53° 0'	26	—	—	53° 12 $\frac{1}{4}$ '	{ 53° 0' (1) 52 15 (2)	52° 30'
$:m(110)$	66 45	42	66° 50'	42	66 50	67 34 (2)	—
$:d(\overline{1}01)$	74 54	44	74 50	42	74 50	{ 75 0 (1) 73 35 (2)	74°
$:g(101)$	29 18	4	—	—	29 30 $\frac{1}{4}$	—	—
$:e(\overline{2}01)$	103 0	4	103 44	4	103 24 $\frac{1}{2}$	—	—
$:x(\overline{3}0\overline{1})$	25 0	4	—	—	25 24	—	—
$:z(0\overline{1}1)$	54 0	4	—	—	54 35 $\frac{1}{2}$	—	—
$:o(\overline{1}11)$	84 9	8	84 44	4	84 44	84 24 (2)	—
$:y(4\overline{1}4)$	49 40	4	—	—	49 55	—	—
$d(\overline{1}01):m(\overline{1}10)$	66 5	3	66 8	6	66 7	—	—
$m(110):m'(\overline{1}10)$	82 5	5	82 42	6	82 8	{ 83 0 (1) 84 0 (2)	82°
$m''(\overline{1}\overline{1}0):x(0\overline{1}1)$	33 7	4	—	—	32 36	—	—
$m'''(\overline{1}\overline{1}0):x(0\overline{1}1)$	67 10	4	—	—	67 15 $\frac{2}{3}$	—	—
$d(\overline{1}01):o(\overline{1}11)$	54 12	2	54 8	4	54 8	54 20 (2)	—
$o(\overline{1}11):o(11\overline{1})$	—	—	71 44	3	71 44	71 20 (2)	—

Zur Beurteilung der Symmetrie bietet die Gestalt der Corrosionen die wichtigsten Anhaltspunkte; an einem künstlichen Krystalle wurden dieselben ursprünglich vorgefunden, sie haben sich beim Krystallisieren gebildet. Außerdem wurden Corrosionen auch künstlich dargestellt. Der Fichtelit wird von vielen Flüssigkeiten angegriffen, in Äther und Schwefelkohlenstoff löst er sich sogleich, schon in den Dämpfen, in Monobromnaphtalin und Benzol sehr schnell, in Ölen langsamer, desgleichen in warmen Säuren und in warmem Alkohol. Gute und deutliche Corrosionen konnten nur mit Schwefelkohlenstoff auf der glatten und ausgedehnten Basisfläche der künstlichen Krystalle erzielt werden. Die entstandenen Ätzfiguren sind zu einander parallel und nach der Ebene (010) unsymmetrisch.

Sie sind einem Pfeile ähnlich, der mit seiner Spitze, dem positiven Pole, der  $b$ -Axe zugewendet ist und mit der vorderen Kante parallel zu derselben Axe liegt. Auf der zum negativen Ende der  $b$ -Axe zugewendeten Seite ist die Umgrenzung der Corrosionen meist unregelmäßig. Seltener haben die Ätzfiguren die Gestalt von Rhomboïden (Fig. 3a). Die Spitze des Pfeiles mißt etwa  $60^\circ$ .

Fig. 3a.

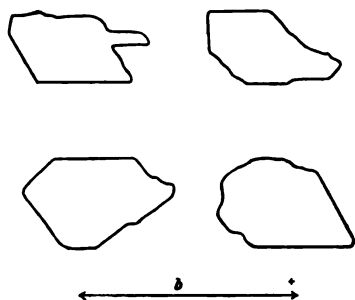
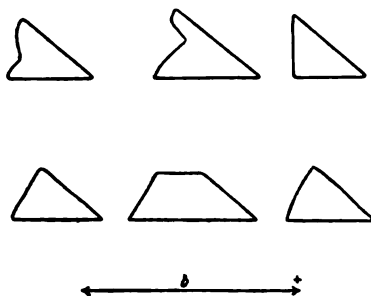


Fig. 3b.



Bedeutend vollkommener sind die früher erwähnten ursprünglichen Corrosionen entwickelt. Sie erreichen ca.  $0,04$  mm Größe, sind auch pfeilförmig und ähnlich orientiert, wie es bei den künstlich erzeugten Corrosionen der Fall ist, doch der Winkel an der Spitze dieser ursprünglichen Corrosionen wurde nur zu etwa  $40^\circ$  gemessen. Die linke Seite dieser Corrosionen ist entweder unregelmäßig oder mit einer ziemlich scharfen Linie begrenzt, wodurch sie die Gestalt eines ungleichseitigen Dreieckes, oder nach dem Hinzutreten einer rückwärtigen Begrenzung, eines Trapezes annehmen, wie es Fig. 3b zeigt. Immer sind also die Corrosionen nach der Fläche  $\{010\}$  asymmetrisch. Dadurch ist unzweideutig bewiesen, daß der Fichtelit der hemimorphen Abteilung des monoklinen Systems angehört, wie dies schon Clark erkannt hatte.

In den anscheinend homogenen wasserklaren, natürlichen Krystallen kann man mit Hilfe des Mikroskopes zwischen gekreuzten Nicols manchmal recht zahlreiche, feinblättrige Einschlüsse bemerken; sie liegen bald parallel zur Basisfläche des Fichtelites, bald sind sie zu derselben geneigt. Die Einschlüsse sind meist unregelmäßig eingebettet, selten folgen sie den sechseckigen Umrissen der Fichtelittafeln, aber auch in diesem Falle scheinen die Einschlüsse nicht gesetzmäßig angeordnet zu sein. In der Lichtbrechung, sowie auch in der Doppelbrechung sind die eingewachsenen Partien denen der Fichtelitkrystalle ähnlich. In den künstlichen Krystallen wurden niemals solche Einlagerungen beobachtet; doch anstatt dieser waren zahlreiche Hohlräume vorhanden, so daß es beinahe unmöglich war, einen von denselben freien Krystall zu finden. Die genannten Hohlräume sind

nicht im Krystalle gleichmäßig verteilt, sie erfüllen bei einigen die Mitte, bei anderen die Randzone derselben. Auch sind die Hohlräume öfters reihenförmig parallel zur Umgrenzung der Tafeln geordnet und bedingen eine Art Zonenstructur. Die Form der Hohlräume ist derjenigen der Ätzfiguren manchmal sehr ähnlich, indem auch sie keine Symmetrie nach (040) aufweisen.

Der Fichtelit zeigt nach der  $d$ -Fläche eine deutliche, nach der  $c$ -Fläche eine noch bessere Spaltbarkeit. Er ist geruch- und geschmacklos.

Die Härte ist sehr klein, sie erreicht kaum jene des Talkes.

Die Dichte des Fichtelites wird von Schuster<sup>1)</sup> und Bromeis<sup>2)</sup> kleiner als 4 angegeben. Wirft man einen Fichtelitkrystall auf destilliertes Wasser, so schwimmt derselbe tatsächlich auf der Oberfläche. Wenn man ihn aber unter dieselbe taucht, um die Oberflächenspannung aufzuheben, so sinkt er langsam unter, ein Beweis, daß seine Dichte doch um etwas höher als 4 ist.

Zur Bestimmung der Dichte wurde die Suspensionsmethode gewählt. Recht schwierig war es, sowohl von natürlichen als auch von künstlichen Krystallen ganz homogene Partikel aufzufinden; von den natürlichen Krystallen wurden nur wasserklare, von künstlichen nur die hohlräumefreien Partien größerer Individuen benutzt. Als Flüssigkeit wurde Thouletsche Lösung gewählt, weil dieselbe die Fichtelitkrystalle nicht auflöst. Für natürliche Krystalle wurde die Dichte = 4,009, für künstliche = 4,040 bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gefunden. Beide Werte stimmen recht gut überein.

Die optische Untersuchung des Fichtelites ergab eine vollkommene Übereinstimmung mit dem goniometrischen Befunde. Die Auslöschung ist parallel und senkrecht zu der Kante  $c:d$ .

Die Lichtbrechung konnte nur auf der Basis der künstlichen Krystalle mittels Abbe-Pulfrichs Refractometer bestimmt werden, da die genannte Fläche die ausgedehnteste und glatteste ist.

Orientierte Schnitte sind aus dem sehr weichen Fichtelit nicht herzustellen. Es konnte deshalb nur der Hauptbrechungsindex des parallel zur  $b$ -Axe schwingenden Strahles direct bestimmt werden. Aber auch die besten Basisflächen erlaubten keine genaue Messung; erstens weil sie doch nicht absolut eben und glatt sind, und der geringen Härte wegen nicht poliert werden können, weiter aber, weil die Thouletsche Lösung, die zum Contacte der Kugel und des Krystalles benutzt werden mußte, sich sehr schnell ändert und krystallisiert, was natürlich die Helligkeit des reflectierten Strahles beeinträchtigt. Deshalb sind die gefundenen Werte nur approximativ.

1) l. c.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie 1844, 87, 304—306.

Parallel der  $b$ -Axe ist der Brechungsexponent  $= 1,572$ , senkrecht dazu  $= 1,544$ ; die Doppelbrechung auf der Basis daher  $= 0,028$ ; dieser entsprechen auch die Farben höherer Ordnungen, welche auch die nadel-förmigen, dünnen Kryställchen auf der Basis aufweisen.

Es wurde eine Controllprüfung nach der Methode von Schröder van der Kolk mit Thouletscher Lösung vorgenommen. Die Lösung wurde so verdünnt, daß ihr Lichtbrechungsexponent niedriger wurde als der kleinste des Minerals. Hierauf wurde in die so verdünnte Lösung ein Fichtelitkryställchen eingetaucht, welches dann unter dem Mikroskope einmal mit parallel, das andere Mal mit senkrecht zur Schwingung des Polarisators orientierter  $b$ -Axe im Natriumlichte beobachtet wurde. Die Thouletsche Lösung wurde immer mehr und mehr concentrirt und höher lichtbrechend, bis bei einer resp. bei der anderen Position die Umrisse des Krystalles vollständig verschwanden, worauf die Lichtbrechung der Lösung mittels des Refractometers bestimmt wurde. Solche Bestimmungen wurden mehrmals wiederholt und die Resultate derselben waren recht übereinstimmend. Im Durchschnitte wurde gefunden: Lichtbrechung  $\parallel b = 1,57$ ,  $\perp b = 1,54$ , die Doppelbrechung auf der Basis ist demnach  $= 0,03$ , was mit dem direct gemessenen Werte recht genau übereinstimmt.

Im convergenten polarisierten Lichte sieht man den Austritt der Bisectrix, die auf der Basis etwas schief im stumpfen Winkel  $\beta$  austritt; mit dem Quarzkeile konnte constatirt werden, daß diese Bisectrix die Richtung der kleinsten Elasticität  $c$  ist. Axenebene ist (040), der Axenwinkel um  $c$  ziemlich groß. Zu dessen Bestimmung wurden die besten künstlichen Krystalle benutzt und die Messung in Thouletscher Lösung mit Natriumlicht vorgenommen. Die Lichtbrechung der letztgenannten Lösung  $= 1,670$ . Der scheinbare Axenwinkel  $2Th_{Na} = 85^{\circ}50'$ , der wahre also  $2V_{Na} = 92^{\circ}40'$ . Daraus folgt, daß die Elasticitätsrichtung  $c$  die stumpfe Bisectrix vorstellt, und daß der Fichtelit optisch negativ ist.

Bei dem oben erwähnten Zwillingskrystalle fehlt der Axenfigur der zur  $b$ -Axe parallele Balken infolge der Coincidenz der Axenebenen beider verzwilligten Individuen, nicht aber der Mittellinien.

## II.

Von verschiedenen Autoren<sup>1)</sup> wurde die chemische Zusammensetzung und teilweise auch die Constitution des aus den Torflagern im Fichtelgebirge herrührenden Fichtelits studirt. Es wurde gefunden, daß er ein

<sup>1)</sup> J. B. Trommsdorf, Ann. d. Chem. **21**, 426. — C. Bromeis, Ann. d. Chem. **87**, 304. — T. E. Clark, Ann. d. Chem. **103**, 236. — C. Hell, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 498. — E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 635. — C. Liebermann und L. Spiegel, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 779. — E. Bamberger und L. Strasser, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3364. — L. Spiegel, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3369.

Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{32}$  ist und drei aromatische Ringe in seinem Molekül enthält. Auch seine Verwandtschaft mit einem anderen im Torfe vorkommenden Kohlenwasserstoffe, Reten, wurde nachgewiesen.

Es war unsere erste Aufgabe, die Identität unserer aus den Torflagern bei Borkovic herstammenden Substanz mit dem Fichtelit festzustellen.

Als Ausgangsmaterial diente ein Kilo eines im Torfe gefundenen fichtelitreichen Holzes, aus welchem der Kohlenwasserstoff durch Äther extrahiert wurde. Die ätherischen Auszüge wurden durch Destillation eingeeengt, wobei eine ölarartige Flüssigkeit resultierte; nach längerer Zeit schied sich aus ihr eine recht große Menge von Krystallen aus; letztere wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und aus 96proc. Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde an Rohsubstanz 38 g erhalten. Weitere Reinigung geschah durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 96proc. Äthylalkohol, was sich als notwendig erwies, da die Krystalle sehr hartnäckig eine kleine Menge des Öles festhielten.

Der aus Alkohol umkrystallisierte Fichtelit läßt sich auch recht schwer von den letzten Spuren von Äthylalkohol befreien, deswegen wurde er im Wasserstoffstrome zwei Stunden erhitzt und darauf noch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Dieser vollständig reine Fichtelit schmolz bei  $46^{\circ}$  und lenkte die Polarisationsebene in Chloroformlösung nach rechts ab.

Zuerst wurde der reine Fichtelit der Elementaranalyse unterworfen:

0,2178 g Substanz gaben	0,6935 g $CO_2$	86,84% C,
	0,2558 g $H_2O$	13,05% H,
0,1959 g - -	0,6223 g $CO_2$	86,64% C,
	0,2288 g $H_2O$	12,98% H,
0,1860 g - -	0,5934 g $CO_2$	86,97% C,
	0,2210 g $H_2O$	13,20% H,
0,2176 g - -	0,6920 g $CO_2$	86,72% C,
	0,2516 g $H_2O$	12,85% H.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{32}$
86,79% C	86,98% C
13,02% H	13,02% H

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung vorgenommen; die kryoskopische Constante des angewandten Benzols wurde experimentell bestimmt:  $K = 5300$ .

0,2285 g Substanz in 18,465 g Benzol gelöst erniedrigte den Erstarungspunkt um  $\Delta = 0,258^{\circ}$ , woraus sich das Molekulargewicht  $M = 254,2$  ergibt ( $C_{18}H_{32} = 248,32$ ).

Die spezifische Rotation wurde in Chloroformlösung bestimmt und zwar drehte eine Lösung von 0,5669 g Substanz in 25 ccm Chloroform im 2 dm-Rohre bei 20° um  $\alpha_D = +0,82$ , also  $[\alpha]_D^{20} = +18,08^\circ$ .

Hiermit ist die Identität unserer Substanz mit dem Fichtelit bewiesen worden.

Mit der noch übrig gebliebenen Menge des gewonnenen Fichtelits habe ich versucht, einige Abbauprodukte seines Moleküls kennen zu lernen; zu diesem Zwecke wurde eine Oxydation durch Chromsäure in Eisessiglösung vorgenommen und die hierbei entstandenen Säuren isoliert.

5 g Fichtelit wurden in 300 g warmem Eisessig gelöst und zu dieser Lösung, welche im Wasserbade während der Oxydation erwärmt wurde, 27 g  $CrO_3$  portionsweise unter fortwährendem heftigen Umrühren eingetragen, dann so lange erhitzt, bis die ganze Menge Chromsäure reduziert wurde. Die Essigsäure wurde nach dem Zusatz von 200 g 20proc. Schwefelsäure durch Wasserdampf entfernt und die Flüssigkeit aus dem Destillationskolben samt der aus derselben ausgeschiedenen klebrigen Masse durch Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine braune Substanz, welche einen Säurecharakter zeigte. Weil dieselbe nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde sie in Kalilauge gelöst, die Lösung durch Salpetersäure genau neutralisiert und unter heftigem Umrühren eine Lösung von Bleinitrat zuge tropft. Es entstand ein flockiger Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt, mit Wasser und darauf mit Äthylalkohol gewaschen wurde.

Um aus diesem Salze die Säure zu befreien und ein Silbersalz zu bereiten, wurde der Niederschlag in Äthylalkohol suspendiert und mit der nötigen Menge Schwefelsäure zersetzt. Die alkoholische Lösung wurde wieder durch Kalihydrat neutralisiert, der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Eintragen von Silbernitrat ein Silbersalz niedergeschlagen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde das Salz analysiert.

0,1918 g Substanz gaben	0,2487 g $CO_2$	35,36% C,
	0,0782 g $H_2O$	4,53% H,
0,2435 g - - -	0,1031 g Ag	42,34% Ag.

Diese Analyse entspricht recht gut einer Zusammensetzung  $C_{15}H_{20}O_6Ag_2$ . Näher konnte man die genannte Säure wegen Mangel an Material nicht studieren.

Bei der Oxydation sind drei Kohlenstoffatome vom Molekül des Fichtelits abgespalten worden, wie aus der Zusammensetzung des Silbersalzes hervorgeht. Tatsächlich habe ich noch eine andere Säure unter den Abbauprodukten des Fichtelits gefunden. Dieselbe blieb größtenteils in der wässrigen Lösung, aus welcher die oben angeführte Säure mit Äther aus-

geschüttelt wurde, gelöst. Aus dieser Lösung konnte man diese zweite Säure nur durch eine gründliche Extraction mit Äther in einem Perforator isolieren. Diese Säure wurde ebenfalls in ein Silbersalz, von dem etwa 0,2 g erhalten wurden, überführt.

0,1952 g Substanz gaben	0,107 g $CO_2$	18,26 % C,
	0,0438 g $H_2O$	523 °, % H,
	0,1076 g Ag	55,12 % Ag.

Diese Säure scheint also eine Milchsäure zu sein, deren Silbersalz  $C_3H_5O_3Ag$  18,28% C, 2,56% H und 54,79% Ag enthält.

Eine weitere Arbeit mußte wegen Mangel an Material unterlassen werden. Es blieb nur noch ein wenig Öl übrig, welches beim Isolieren des Fichtelits aus dem Holze durch Äther extrahiert wurde. Dasselbe scheint seiner Zusammensetzung nach dem Fichtelit sehr nahe zu stehen.

0,2030 g Substanz gaben	0,6489 g $CO_2$	87,18 % C,
	0,2227 g $H_2O$	12,19 % H.

Ein näheres Studium des Fichtelits, sowie seiner Beziehung zum oben genannten Öle und zur Abietinsäure, an welcher derselbe wahrscheinlich entsteht, behalte ich mir vor.

---

## XXIII. Über den Pyrargyrit von Hiendelaencina in Spanien<sup>1)</sup>.

Von

**B. Mauritz** in Budapest.

(Hierzu Taf. VI, Fig. 4—6.)

---

### Literatur.

Die vollständige Literatur bis zum Jahre 1884 ist zu finden in den beiden Monographien:

1. Rethwisch, Beiträge zur mineralogischen und chemischen Kenntnis des Rotgültigerzes. Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 4. Beil.-Bd., 34—409. Ref. diese Zeitschr. 12, 67.

2. Miers, Beiträge zur Kenntnis des Pyrargyrit und Proustit. Mineralogical Magazine 8, 37. Ref. diese Zeitschr. 15, 429.

Die neuere Literatur:

1. Benkő, Mineralog. Mitteilungen aus dem Siebenbürgischen Erzgebirge. Ref. diese Zeitschr. 19, 499.

2. Laspeyres und Busz, Pyrargyrit von Mexico. Diese Zeitschr. 20, 557.

3. Traube, Pyrargyrit von Kajanel in Siebenbürgen. Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1890, 1, 286. Ref. diese Zeitschr. 21, 455.

4. Navarro, Die Sammlung spanischer Mineralien im »Museo de Historia Natural«. Actas d. l. Soc. Espan. de Hist. Natural 1895, 4, 1. Ref. diese Zeitschr. 28, 202.

5. Mügge, Mineralogische Notizen. Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1897, 2, 28—37. Ref. diese Zeitschr. 31, 649.

6. Klockmann, Über eine merkwürdige Rinnenbildung und ein neues Zwillingsgesetz an Krystallen des Andreasberger Rotgültigerzes. Diese Zeitschr. 32, 579.

7. d'Achiardi, Mineralien von Sarrabus (Sardinien). Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa 1900, Mem. 17, 243—254. Ref. diese Zeitschr. 35, 546.

8. Tenne-Calderon, Die Mineralfundstätte der Iberischen Halbinsel. Berlin 1903, 77.

---

1) Aus dem ungarischen Original: Arbeiten der Wanderversammlung ungarischer Ärzte und Naturforscher, Szeged. 1905, 209—214.



Das Vorkommen des Pyrargyrit in Hiendelaencina wird hervorgehoben in den oben citierten Arbeiten von Miers, Navarro und Tenne-Calderon.

Laut Angaben der Letzterwähnten kommt der Pyrargyrit an diesem Fundorte in der Gesellschaft von krystallisiertem Quarz, Galenit, Freieslebenit, Baryt und Calcit auf Siderit aufgewachsen vor; der Siderit selbst lagerte sich auf Gneiß. Dieselben Autoren zählen vom Pyrargyrit dieses Fundortes folgende Formen auf:  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $e\{01\bar{1}2\}$  und  $o\{0001\}$ ; eingehende krystallographische Untersuchungen sind von diesem Vorkommen keine vorhanden.

Die größeren, von mir untersuchten Krystalle sind sehr einfach; sämtlich haben sie die Prismen  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{01\bar{1}20\}$  und die trigonalen Pyramiden  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{01\bar{1}2\}$  gemeinsam bei kurzprismatischem Habitus.

Die kleinen, 1—2 mm großen Individuen sind aber sehr flächenreich; abgesehen von den vicinalen Flächen, wurden die folgenden Formen sicher festgestellt:

	Bravais:	Miller:
Positives trigonales Prisma	$m\{10\bar{1}0\}$	$\{2\bar{1}1\}$
negatives - -	$m_1\{\bar{1}010\}$	$\{\bar{2}11\}$
hexagonales Prisma (zweiter Art)	$a\{11\bar{2}0\}$	$\{10\bar{1}\}$
positive trigonale Pyramide (erster Art)	$r\{10\bar{1}1\}$	$\{100\}$
- - - - -	$T\{50\bar{5}2\}$	$\{4\bar{1}1\}$
negative - - - -	$e\{\bar{1}012\}$	$\{011\}$
hexagonale Pyramide (zweiter Art)	$p\{11\bar{2}3\}$	$\{210\}$
ditrigonale Pyramide	$v\{21\bar{3}1\}$	$\{20\bar{1}\}$
- - -	$d\{12\bar{3}2\}$	$\{21\bar{1}\}$
- - -	$q\{61\bar{7}1\}$	$\{4\bar{2}3\}$

Sämtliche Individuen sind von kurzprismatischem Habitus, meist ist dominierend das hexagonale Prisma  $\{11\bar{2}0\}$ , selten erscheint das trigonale Prisma, die positive Form  $\{10\bar{1}0\}$  mit großen Flächen, die negative  $\{\bar{1}010\}$  nur in schmalen Streifen.

In der Ausbildungsweise der übrigen Formen können zwei Haupttypen unterschieden werden; bei dem einen ist die dominierende Form die trigonale positive Pyramide  $r\{10\bar{1}1\}$  (Fig. 1 und 2), bei dem anderen die negative  $e\{\bar{1}012\}$  (Fig. 3 und 4). Alle übrigen Formen sind nur untergeordnet.

Sämtliche Krystalle sind aufgewachsen und deswegen in der unteren Hälfte nur teilweise frei entwickelt; durch die freie Ausbildung an beiden Krystallhälften kommt die hemimorphe Symmetrie augenfällig zum Vorschein (Fig. 2 und 4).

Bezüglich der Ausbildung der einzelnen Formen können wir folgendes bemerken:

Die Flächen des Prismas  $m\{10\bar{1}0\}$  sind glänzend, obwohl sie parallel

den Kanten mit  $q\{6\bar{1}\bar{7}\bar{1}\}$  — also in zwei Richtungen — ziemlich stark gestreift sind.

Das hexagonale Prisma  $a\{11\bar{2}0\}$  ist entweder glatt und glänzend, oder — was meist der Fall — in drei Richtungen ziemlich stark, aber fein gerieft: 1) vertical erscheinen nur ein bis zwei starke Streifen, die möglicherweise von einer versteckten Zwillingsverwachsung herrühren; 2) parallel den Kanten mit  $r\{10\bar{1}1\}$ ; diese Streifung ist, wenn vorhanden, sehr stark, in den tieferen Streifen kann man die Form  $v\{24\bar{3}4\}$  erkennen; 3) parallel den Kanten mit  $q\{61\bar{7}\bar{1}\}$  gleichfalls ziemlich stark. Die beiden letzten Streifungen kreuzen sich nicht, weil die eine nur an dem oberen Teile, die andere nur an dem unteren Teile der Prismenflächen anwesend ist.

An dem ersten Typus (Fig. 2) sind die dominierenden Flächen der Pyramide  $r\{10\bar{1}1\}$  glänzend und glatt, nur einige sehr starke Streifen laufen den Polkanten parallel; in diesen Streifen sind die unten hervorgehobenen Vicinalen zu erkennen. An dem zweiten Typus (Fig. 4) sind die kleinen Flächen von  $r\{10\bar{1}1\}$  immer matt und geben nur sehr schwache Reflexe.

Die Pyramide  $T\{50\bar{5}2\}$  erscheint mit ganz kleinen, aber glänzenden Flächen; die Form  $e\{01\bar{1}2\}$  zeigt die vollkommenst entwickelten Flächen, fast immer glatt und glänzend, selten eine sehr feine Riefung parallel den Kanten mit  $\{10\bar{1}1\}$ ;  $p\{11\bar{2}3\}$  tritt in breiten Streifen auf, gleichfalls mit einer feinen Riefung parallel den Kanten mit  $\{10\bar{1}1\}$ ;  $v\{24\bar{3}4\}$  bildet sehr breite Streifen, parallel den Combinationskanten mit  $\{10\bar{1}1\}$  sehr stark gerieft;  $d\{12\bar{3}2\}$  ist mit kleineren, etwas matten Flächen vertreten.

In den unteren Dodekanten erscheinen die Flächen der Formen  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{01\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}3\}$  und  $q\{61\bar{7}\bar{1}\}$ ; die letzte Form ist ziemlich groß entwickelt, entweder vollkommen glatt und glänzend oder in zwei Richtungen, nämlich parallel den Combinationskanten mit den Prismen  $m\{10\bar{1}0\}$  und  $a\{11\bar{2}0\}$  stark gerieft.

Die hemimorph-hemiëdrische Symmetrie ist bei den meisten der Krystalle gut ausgesprochen durch die Verteilung der Formen. Die Flächen der trigonalen Pyramiden  $r\{10\bar{1}1\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$  erscheinen in den abwechselnden Dodekanten oben und unten, so daß beide zusammen ein Rhomboëder darstellen, dasselbe ist der Fall mit  $e\{01\bar{1}2\}$  und  $\{01\bar{1}2\}$ . Der Hemimorphismus wird besonders deutlich dadurch, daß die ditrigonalen Pyramiden  $\{24\bar{3}4\}$  und  $\{12\bar{3}2\}$  nur in den oberen und  $\{61\bar{7}\bar{1}\}$  nur in den unteren Dodekanten vertreten sind. Selbst schon die Streifung der Prismenflächen zeigt die hemimorph-hemiëdrische Symmetrie, da an dem trigonalen Prisma  $m\{10\bar{1}0\}$  die Streifung zur Verticalen symmetrisch ist, demgegenüber an dem hexagonalen Prisma  $a\{11\bar{2}0\}$  die Richtung der drei Streifungen ganz asymmetrisch ist, im oberen Teile läuft sie parallel den Kanten mit  $r\{10\bar{1}1\}$ , in dem unteren Teile mit  $q\{61\bar{7}\bar{1}\}$ .

Zwillinge sind in dem untersuchten Materiale keine gefunden worden;

an den Flächen von  $a\{41\bar{2}0\}$  sind einige tiefe verticale Streifen anwesend, die vielleicht auf versteckte Zwillinge nach  $a\{41\bar{2}0\}$  zurückzuführen sind.

Sehr charakteristisch sind die Vicinalformen, die bei diesem Minerale in großer Zahl auftreten.

Die hexagonale Pyramide  $p\{41\bar{2}3\}$  hat drei Vicinalformen. Mit den größten Flächen erscheint  $\{8.7.\bar{1}5.22\}$  — nach Miller  $\{45.7.0\}$  — in der Zone der Flächen  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{41\bar{2}3\}$  (Fig. 4, der feine Streifen zwischen  $r$  und  $p$ ); seine schmalen Streifen sind glatt und glänzend, selten fein gestreift parallel den Kanten mit  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{01\bar{1}2\}$ . An einem Krystalle erscheinen alle sechs Flächen in den oberen positiven Dodekanten. Die gemessenen Winkelwerte zeigen so wenig Schwankung, daß man diese Form — trotz der hochzahligen Symbole und der kleinen Winkelwerte zu  $\{41\bar{2}3\} = 1^\circ 10\frac{1}{2}'$  — nicht zu den vicinalen, sondern zu den typischen Formen rechnen kann.

Andere, der vorher erwähnten sehr nahe stehende Vicinalformen sind noch  $\{6.5.\bar{1}1.6\}$  — nach Miller  $\{44.5.0\}$  — mit zwei gut reflectierenden Streifen an einem Krystalle in dem oberen positiven Dodekanten; der Winkelwert zu  $\{41\bar{2}3\} = 1^\circ 36\frac{1}{4}'$ ;  $\{13.12.\bar{2}5.37\}$  — nach Miller  $\{25.12.0\}$  — mit drei kleinen Flächen an einem Krystalle in dem oberen positiven Dodekanten; der Winkelwert zu  $\{41\bar{2}3\} = 0^\circ 42'$ .

In der Zone der Flächen  $\{10\bar{1}1\}$  und  $\{41\bar{2}3\}$  kommen auch noch zu  $\{10\bar{1}1\}$  vicinal liegende Flächen vor; deren Symbole wurden aus dem Mittel der gemessenen Winkelwerte berechnet; doch zeigen dieselben bei einer der Formen solche Schwankungen, daß die Zahlen dieser Symbole nur einigermaßen Berechtigung finden können.

Eine dieser Vicinalformen wäre  $\{41.4.\bar{1}2.43\}$  — nach Miller  $\{42.4.0\}$  —, von den drei beobachteten Flächen erscheinen zwei oben, die dritte unten im positiven Dodekanten, alle als ziemlich scharfe, glänzende Streifen, sie zeigen auch keine nennenswerten Schwankungen; der Winkelwert zu  $\{10\bar{1}1\} = 1^\circ 16\frac{1}{2}'$ .

Mehr unsicher ist die andere Vicinalform  $\{26.4.\bar{2}7.28\}$  — nach Miller  $\{27.4.0\}$  —; an ein und demselben Krystalle erscheinen vier Flächen in dem oberen positiven Dodekanten; die Winkelwerte sind bis  $20'$  schwankend, die Reflexe nicht scharf; Winkelwert zu  $\{10\bar{1}1\} = 1^\circ 59'$ .

Der Berechnung wurden die Werte von Miers zugrunde gelegt. Die wichtigsten gemessenen und berechneten Winkelwerte sind:

	Berechnet:	Gemessen:
$(01\bar{1}2):(\bar{1}012) =$	$42^\circ 5'$	$42^\circ 7'$
$(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$	$71 22$	$71 25$
$(21\bar{3}1):(\bar{3}1\bar{2}1)$	$35 12$	$35 17$
$(50\bar{5}2):(\bar{5}502)$	$104 56$	$104 54$
$(61\bar{7}1):(\bar{7}1\bar{6}1)$	$44 54$	$44 47$

	Berechnet:	Gemessen:
(1232): (1322) =	29° 41'	29° 44'
(1123): (2113)	26 55½	26 53

Die Symbole der Vicinalflächen wurden auf Grund folgender Messungen festgelegt:

	Berechn.:	Gemessen:	Grenzen:	Zahl der Beobachtungen:
(8.7.15.22): (1120) =	64° 43'	64° 45'	64° 38'—64° 47'	6
: (1210)	77 13½	77 12	77 8—77 17	6
: (0112)	14 38½	14 36	14 28—14 38	6
: (7.8.15.22)	56 34	56 30	56 40—56 32	3
: (15.7.8.22)	25 33	25 36	25 38—25 44	3
(6.5.11.16): (0112)	15 4½	15 6	14 55—15 16½	2
: (1120)	64 34½	64 25	—	4
: (1210)	77 29	77 36	77 34—77 37	2
: (11.5.6.16)	25 2	24 50	—	4
(13.12.25.37): (0112)	14 9½	14 9	14 3—14 15	3
(41.1.12.43): (2110)	55 35½	55 34	55 29—55 36	3
: (1210)	89 13	89 9	89 9—89 9	2
: (1120)	54 38	54 37½	54 37—54 38	2
: (42.1.11.43)	1 34½	1 42	—	4
(26.1.27.28): (2110)	56 18	56 16	56 5—56 25	4
: (22.1.26.28)	2 27	2 26	—	4
: (1210)	88 46½	88 47	88 46—88 48	2
: (1120)	54 49	54 45½	54 40—54 54	2
: (1.26.27.28)	70 22	70 29	—	4

Das Untersuchungsmaterial ist Eigentum des ungarischen Nationalmuseums.

Meinen besten Dank an Prof. J. Krenner, der mir das Material zur Untersuchung übergab und mich in meiner Arbeit bereitwillig und liebenswürdig unterstützt hat.

## XXIV. Covellin (Kupferindig) und Enargit von Bor in Serbien.

Von

S. Stevanović in Belgrad.

(Hierzu Taf. VI, Fig. 5—8.)

Im Timoker Kreis (Ostserbien), 30 km nordwestlich von Zajetschar (Hauptstadt dieses Kreises) im Dorfe Bor wurden vor kurzem Kupfererzlagern gefunden. Haupterz ist ein kupferhaltiger Pyrit, manchmal gemengt mit feinkörnigem Kupferglanz. Dieser Pyrit enthält hie und da Partien von einem blauen Minerale, in welchem Kupferindig erkannt wurde. Schon bei der oberflächlichen Betrachtung wurden in grobblättrigen und körnigen Aggregaten Krystalle sichtbar, deren Untersuchung hier mitgeteilt werden soll.

Nach Breithaupt und Kenngott soll Covellin hexagonal sein, und so wird er noch heute betrachtet. Kenngott beobachtete die Winkel:

$$y : c = (10\bar{1}1) : (0001) = 77^{\circ} 42'$$

$$x : c = (10\bar{1}1) : (0001) \quad 48 \ 54$$

$$x : x = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) \quad 44 \ 16\frac{1}{2}$$

Die Messungen, welche später Buchrucker an Krystallen aus Schwarzeogang (bei Salzburg) ausführte, ergaben Werte, welche von obigen ziemlich abweichen; er fand nämlich:

$$y : c = (10\bar{1}1) : (0001) = 79^{\circ} 18'.$$

Da diese beiden Bestimmungen allerdings auf wenigen und wenig sicheren Messungen beruhen, so unternahm ich eine nähere Untersuchung des oben erwähnten neuen Vorkommens. Aus Stufen, welche zuerst Gymnasialprofessor Herr Č. Petrović und später Professor der Mineralogie an der Universität Herr S. Urošević von Bor mitbrachte, und welche vielleicht die schönsten aller Covellinstufen sind, präparierte ich für diese Zwecke genügendes und gutes Material.

Die Krystalle sind gewöhnlich dünne biegsame, selten dickere sechsseitige Tafeln, welche manchmal bis 6 mm im Durchmesser haben. Ihr Aussehen sowie die Ausbildung machen den Eindruck, als ob sie wirklich hexagonal wären. In Abwesenheit von Prismenflächen wurden die Winkel, welche Basiskanten mit einander bilden, mit dem Mikroskope gemessen und festgestellt, daß sie tatsächlich nicht merklich verschieden von  $60^\circ$  sind.

Die goniometrischen Messungen, welche an mehr als 400 Krystallen und Krystallbruchstücken ausgeführt sind, gaben ganz unerwartete Resultate; die Werte schwanken nämlich so unregelmäßig, daß sie kaum verglichen werden konnten. Dies und das vollständige Fehlen des Parallelismus der correspondierenden Flächen deutet darauf hin, daß wir es hier mit Zwillingen zu tun haben. An dickeren Krystallen ist die Verzwillingung auch durch kleine Knicke an den Basiskanten erkennbar. Diese Knicke sind durch Ungleichheit der Winkel, welche die Pyramidenflächen mit der Basis einschließen, an den Berührungsstellen verursacht und bieten ein ausgezeichnetes Merkmal für das Erkennen dieses Minerals. Die mikroskopische Untersuchung zeigte Andeutungen der Zwillingsbildung bei allen, auch bei anscheinend einfachen Krystallen, und zwar wiederholt und nach verschiedenen Gesetzen, was den Eindruck macht, als ob die Krystalle noch nicht ganz vollendet wären, sondern in der Tendenz regelmäßiger zu werden sich in verschiedenen Phasen der Vollendung befänden. Deswegen ist eine genaue Orientierung oft nicht durchzuführen und fast unmöglich, ihre Symmetrie festzustellen. Bald sind sie hexagonal oder rhomboëdrisch, bald rhombisch, monoklin oder triklin. Alles das deutet darauf hin, daß sie eine niedrigere, sehr wahrscheinlich triklone Symmetrie und Tendenz, mimetische Formen zu bilden, besitzen.

Die Unterschiede in den Winkelwerten, besonders aber die Zwillingsbildung, schließen das hexagonale und das rhombische System aus; also müssen sie monoklin oder triklin sein. In letzterem Falle würden sie monoklinen sehr nahe stehen. Da auch meine besten, ringsum ausgebildeten Krystalle am besten in dieses System passen, so betrachte ich Kupferindig als monoklin mit den Elementen:

$$a : b : c = 0,5746 : 1 : 0,6168; \beta = 90^\circ 46'.$$

Combination:  $c\{004\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $\{016\}$ ,  $\{044\}$ ,  $\{013\}$ ,  $\{025\}$ ,  $k\{012\}$ ,  $\{035\}$ ,  $\{023\}$ ,  $r\{034\}$ ,  $\{045\}$ ,  $s\{014\}$ ,  $\{054\}$ ,  $t\{043\}$ ,  $g\{032\}$ ,  $\{085\}$ ,  $\{053\}$ ,  $\{074\}$ ,  $\{095\}$ ,  $l\{021\}$ ,  $\{083\}$ ,  $d\{031\}$ ,  $\{0.13.4\}$ ,  $f\{044\}$ ,  $h\{092\}$ ,  $i\{051\}$ ,  $\{064\}$ ,  $y\{0.15.2\}$ ,  $z\{081\}$ ,  $v\{094\}$ ,  $w\{0.16.1\}$ .

Als Fundamentalwinkel sind genommen:

		Grenzen:
$c : p = (004) : (111) = 50^\circ 40'$		$50^\circ 10' - 51^\circ 0'$
$(004) : (\overline{111})$	54 30	54 10 — 52 0
$p : p = (\overline{111}) : (111)$	45 20	44 50 — 45 40    daraus

	Berechnet:	Grenzen:
$c : s = (001) : (011)$	$= 31^{\circ} 40'$	$31^{\circ} 0' - 32^{\circ} 30'$
	$: (016)$	$6 \quad 0 \text{ (einmal)}$
	$: (014)$	$8 \quad 46$
	$: (013)$	$7^{\circ} 50' - 9^{\circ} 40'$
$c : k = (001) : (012)$	$11 \quad 37$	$11 \quad 0 - 11 \quad 30$
	$: (025)$	$16 \quad 50 - 17 \quad 45$
	$: (035)$	$14 \quad 0 - 14 \quad 40$
$c : q = (001) : (023)$	$20 \quad 18$	$19 \quad 0 - 21 \quad 0$
$c : r = (001) : (034)$	$22 \quad 24$	$21 \quad 30 - 22 \quad 10$
	$: (045)$	$24 \quad 40 - 25 \quad 40$
	$: (054)$	$26 \quad 15$
	$: (054)$	$25 \quad 50 - 26 \quad 30$
$c : t = (001) : (043)$	$37 \quad 38$	$37 \quad 30 - 37 \quad 50$
$c : g = (001) : (032)$	$39 \quad 26$	$39 \quad 5 - 39 \quad 55$
	$: (085)$	$42 \quad 0 - 42 \quad 50$
	$: (053)$	$44 \quad 30 - 44 \quad 50$
	$: (074)$	$45 \quad 47$
	$: (074)$	$45 \quad 30 - 46 \quad 0$
$c : l = (001) : (021)$	$47 \quad 11$	$46 \quad 30 - 47 \quad 30$
	$: (095)$	$50 \quad 40 - 51 \quad 5$
	$: (083)$	$47 \quad 30 - 48 \quad 30$
$c : d = (001) : (031)$	$58 \quad 38$	$58 \quad 15 - 58 \quad 40$
	$: (0.13.4)$	$61 \quad 30 - 61 \quad 40$
	$: (0.13.4)$	$62 \quad 40 - 63 \quad 50$
$c : f = (001) : (041)$	$63 \quad 30$	$62 \quad 40 - 63 \quad 50$
$c : h = (001) : (092)$	$67 \quad 54$	$67 \quad 33 - 68 \quad 45$
$c : i = (001) : (051)$	$67 \quad 33$	$67 \quad 33 - 68 \quad 45$
	$: (061)$	$69 \quad 30 - 70 \quad 50$
$c : y = (001) : (0.15.2)$	$70 \quad 10$	$69 \quad 30 - 70 \quad 50$
$c : x = (001) : (081)$	$72 \quad 2$	$71 \quad 44 - 72 \quad 30$
$c : v = (001) : (091)$	$74 \quad 53$	$74 \quad 45 \text{ (einmal)}$
$c : w = (001) : (0.16.1)$	$77 \quad 48$	$77 \quad 40 \text{ (einmal)}$
	$: (081)$	$78^{\circ} 15' - 78^{\circ} 20'$
	$: (091)$	$79 \quad 35 - 79 \quad 57$
	$: (0.16.1)$	$84 \quad 4 - 84 \quad 30$

Die mit Buchstaben bezeichneten Formen kommen öfters vor.

Da die Krystalle immer eine hexagonale Ausbildung zeigen, so sind auch die für diesen Habitus ergänzenden Pyramiden vorhanden. Sie sind aber nicht in die Tabelle eingetragen, weil es aus schon erwähnten Gründen unmöglich ist, sie genau zu fixieren, obwohl sie nach den Grenzwerten der Winkel eingepaßt werden könnten.

Die gewöhnliche Combination an den bestentwickelten Krystallen ist {001}, {111} und {021} (Fig. 5). Diese Formen geben relativ gute Reflexe; {021} ist durch Lamellierung treppenartig geworden, wodurch die Reflexion sehr beeinflußt ist. Mit diesen Formen kommt öfters {092} und {054}, etwas seltener {034}, {041} und, was merkwürdig ist, {0.46.4} vor. Sie

sind alle durch schmale Flächen repräsentiert, welche im allgemeinen schwach reflectieren. Die nicht bezeichneten Formen sind sehr selten.

Mit diesen Formen befinden sich selten in Combination solche, deren Neigung zur Basis flacher ist, aber darum bilden sie einen anderen Typus, denjenigen ganz dünner Tafeln, an welchen neben {004}, {012}, {023}, {034}, {043} besonders {011} und {032} mit {053} und allen zugehörigen Pyramiden besser vertreten sind. Die größte von ihnen, {011}, ist gewöhnlich durch Lamellierung gestreift und deshalb liefert sie bei der Messung keine sicheren Werte. Aber auch die besten Werte der Winkel, welche sie mit der Basis einschließen, variieren von  $29^{\circ}$ — $33^{\circ}$ . Die häufigsten und zwar scheinbar die schönsten Flächen ergaben  $30^{\circ} 10'$ ; dieser Wert konnte nicht in Rücksicht genommen werden, weil er mit anderen Formen aus derselben Zone nicht in Einklang steht.

Diese Reihe von Zahlen bereitet die größten Schwierigkeiten, weil sie oft noch weiter reicht, so daß wir zuweilen alle Übergänge zwischen  $25^{\circ}$  und  $36^{\circ}$  haben. Außer dieser Reihe ist noch eine andere, nämlich jene, deren Flächen mit der Basis die Winkel von  $42^{\circ}$  mit allen Übergängen bis  $51^{\circ}$  einschließen, vorhanden. In dieser Reihe kommt oft und schön ausgebildet die Form vor, welche mit der Basis Winkel von  $49^{\circ} 30'$  bildet, und, was bemerkenswert ist, ihre Indices standen in ganz einfachem Verhältnis zu jenen mit  $30^{\circ} 10'$ . Sie ist aber immer von  $l\{024\}$ , welche Winkel von  $50^{\circ} 58'$  bildet, begleitet, was allerdings durch Zwillingbildung verursacht ist und was auf triklone Symmetrie hindeutet. Diese Form entspricht  $x\{10\bar{1}4\}$  bei Kenngott.

Aus obiger Tabelle ersieht man ferner, daß Kenngott und Buchrucker nicht dieselben Formen beobachtet haben. Kenngotts  $y\{10\bar{1}4\}$  ist {0.15.2} (oder vielleicht {071}), während Buchrucker's  $y\{094\}$  ist.

Einige Male wurden auch Prismenflächen beobachtet, aber sie waren so schmal, daß eine genaue Messung unmöglich war. Die beste Messung gab  $(110):(004) = 89^{\circ} 30'$ ; berechnet beträgt dieser Winkel  $89^{\circ} 20'$ .

Es wurde schon erwähnt, daß alle Krystalle verzwillingt sind. Die Zwillingbildung aber ist so verwickelt, daß es nicht gelungen ist, sie zu lösen. Mehrmals wurde auf der Basis ein einspringender Winkel von  $4^{\circ} 40'$  ( $4^{\circ} 5'$ — $4^{\circ} 20'$ ) beobachtet, was auf {110} als Zwillingsebene hinweist. Da die Hälfte dieses Winkels  $35'$  beträgt, so müßte  $m:c = (110):(004) = 89^{\circ} 25'$  sein. Alle drei Werte für diesen Winkel sind also nicht weit von einander verschieden.

Im Falle, daß  $m\{110\}$  auch Verwachsungsebene ist, macht diese Verzwillingung sich durch Störungen (Verdickung) an den Ecken bemerkbar, was durch Durchdringung verursacht ist. Die Krystalle, an welchen diese Verzwillingung mit einspringenden und ausspringenden Winkeln beobachtet wird, sind leider so dünn, daß die Pyramidenflächen keine Reflexe geben.



Sobald sie etwas dicker sind, ist die Verzwillingung auf mir unerklärliche Weise verdeckt; die einspringenden und ausspringenden Winkel sind verschwunden, die Basisflächen geben tadellose einfache Reflexe.

Nehmen wir an, daß die Krystalle triklin sind und bezeichnen wir die Pyramidenflächen mit  $a, b, c, d, e, f$ , und denken wir uns zwei Individuen in Zwillingstellung, Zwillingsebene (110) (Fig. 6), so scheint es, daß im Falle der Durchkreuzung  $\underline{ab}, \underline{ab}, \underline{cf}, \underline{cf}, \underline{ed}$  und  $\underline{ed}$  sich decken, wie es in Fig. 7 dargestellt ist, und wenn die Zwillingbildung verdeckt ist, so haben wir monokline Krystalle, welche sich nur dadurch als Zwillinge verraten, daß die Flächen doppelte Reflexe geben, was sie in der Tat auch tun. Sehr wahrscheinlich ist, daß ich solche Krystalle für einfache genommen habe, weil sie sehr selten ringsum ausgebildet sind und dadurch keine Regelmäßigkeit zu finden gestatten.

Falls auch  $b$  Zwillingsebene ist, was sehr oft vorkommt, so wird die Sache noch verwickelter. Dann decken sich  $\underline{abf}, \underline{abe}, \underline{fcd}, \underline{edc}, \underline{edb}$  und  $\underline{fca}$ . In solchem Falle, je nachdem, welche Flächen zustande gekommen sind, können die Krystalle als hexagonal, rhombisch, monoklin oder triklin betrachtet werden.

Etwas anders sieht das Gebilde aus, wenn die Verwachsungsebene (130) ist. Dann können die Krystalle mit trigonalen verwechselt werden (Fig. 8). Zwillingmerkmale sind in diesem Falle an den Kanten zu suchen.

Solche einfachen Zwillinge sind im allgemeinen nur an dünnen Krystallen zu beobachten. Dickere Krystalle aber sind aus solchen, möglicherweise auch aus ganz einfachen zusammengesetzt, so daß sie wie Pakete aussehen und eine lamellare Structur besitzen. Einzelne Lamellen lassen sich leicht aus dem Ganzen lösen, welche Eigenschaft von früheren Forschern als Spaltbarkeit genommen worden ist.

An einer Partie von 0,6045 g ganz reinen Materials wurde das spezifische Gewicht bestimmt und zu 4,668 bei 13° C. gefunden. Während dieser Bestimmung bemerkte ich, daß die blaue Farbe im Wasser durch eine violette ersetzt war. Diese verschwand aber, sobald das Material aus dem Wasser genommen wurde.

Von demselben Materiale wurde 0,4995 g für chemische Analyse verwendet. Diese ergab:

<i>S</i>	33,45
<i>Cu</i>	65,49
<i>Fe</i>	0,25
Summe	99,19

Daraus die Atomverhältnisse:

<i>S</i>	1045
<i>Cu</i>	1036
<i>Fe</i>	5

Da das Eisen sicher aus dem Pyrit herrührt, so verlangt es 40 Schwefel; für Kupfer bleibt noch 4035 Schwefel, was mit Kupfer im Verhältnisse wie 4035 : 4036, also wie 4 : 4 steht.

Die Covellinkrystalle zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit jenen des Kupferglanzes, besonders aber des Domeykits. Diese Ähnlichkeit ist an einigen Krystallen so vollkommen, daß man die Form {0.5.12}, welche ich an Domeykit beobachtet habe, zu {025} corrigieren könnte<sup>1)</sup>.

Diese Ähnlichkeit kann allerdings durch den Einfluß, welchen die Kupferatome in den Molekülen dieser Mineralien ausüben, verursacht werden. Aus folgender Vergleichung:

			$a$	:	$b$	:	$c$
Domeykit, spezifisches Gewicht	7,94		0,5774	:	4	:	4,0206
Kupferglanz	-	-	5,8	:	0,5822	:	0 : 0,9704
Kupferindig	-	-	4,668	:	0,5746	:	0 : 0,9252 <sup>2)</sup>

sieht man, daß die Axe  $c$  mit dem Kupfergehalt abnimmt, und  $a$ , wie es scheint, zunimmt, in welchem Falle  $a$  des Kupferindig größer sein sollte, was leicht möglich ist.

Die Krystalle des Kupferindigs sind sehr oft von Enargitkrystallen begleitet. Die letzteren sind ganz frisch und wie es scheint später gebildet als die des Kupferindigs.

Der Habitus wie auch die Farbe dieser Krystalle weicht etwas von denen der amerikanischen Enargite ab. Sie sind alle kurzprismatisch, gewöhnlich mit gut entwickelten domatischen Formen, während die amerikanischen tafelförmig nach {400} und ohne domatische Formen sind<sup>3)</sup>. Die Farbe ist eisengrau, aber heller als bei den amerikanischen. Combination:  $c$ {004},  $a$ {400},  $m$ {440},  $h$ {420},  $N$ {230},  $k$ {404},  $M$ {204}. Gemessen wurde:

$a : m$	$= (400) : (440)$	$= 44^{\circ} 0' \pm 40'$
$a : h$	$= (400) : (420)$	$60 \quad 0 \pm 0$
$c : k$	$= (004) : (404)$	$43 \quad 35 \pm 0$
$c : M$	$= (004) : (204)$	$62 \quad 0 \pm 0$

Eine Analyse ergab:

Schwefel	33,23
Arsen	45,88
Antimon	4,54
Kupfer	49,00

Summe 99,65

Aus dieser Analyse ersieht man, daß das Material nicht ganz frei von Kupferindig war, weswegen es etwas mehr Schwefel und Kupfer ergab, und daß dieser Enargit etwas Antimon enthält.

Mineralogisches Institut der Universität zu Belgrad.

1) Diese Zeitschr. 37, 246.

2) {032} als {044} genommen.

3) Siehe diese Zeitschr. 37, 242.

# XXV. Über die Pyroelektricität anscheinend centrisch-symmetrischer Krystalle und über die Anomalien der Alaune und des Topases.

Von

J. Beckenkamp in Würzburg.

(Mit 6 Textfiguren.)

## I.

### Über centrisch-symmetrische Pyroelektricität.

W. Voigt bemerkt<sup>1)</sup> in bezug auf meine Untersuchungen von centrisch-symmetrischen Krystallen:

»Beobachtungen von Beckenkamp an Aragonit und Baryt nach der Kundtschen Methode stimmen in ihren Resultaten im allgemeinen mit den von Hankel erhaltenen überein.« »Wiederholt hat sich Beckenkamp mit der Erklärung der Pyroelektricität überhaupt und derjenigen der centrischen Wirkungen insbesondere beschäftigt«, »wesentlich ist allein, daß er alle Pyroelektricität im Grunde als polar betrachtet und überall, wo er dergleichen an scheinbar holoëdrischen Krystallen antrifft, Zwillingsbildung voraussetzt. So ist ihm z. B. jeder Aragonit- und Barytkrystall ein Complex von acht hemimorphen Individuen.« In einer Fußnote fügt W. Voigt hinzu: »freilich scheinen manche Betrachtungen hiermit nicht vereinbar; insbesondere operiert die Theorie in Wiedem. Ann. 1897, 61, 600 mit centrisch geladenen Molekülen«.

Vergleichen wir damit den Wortlaut<sup>2)</sup> der von mir gegebenen Deutung der Beobachtungen am Baryt und Aragonit.

»Den Beobachtungen entsprechend haben wir für einen sehr kleinen Würfel, dessen Flächen den drei Pinakoiden (100), (010) und (001)

1) Verhandl. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1905, S. 399 u. 400.

2) Diese Zeitschr. 1897, 28, 91.

parallel gehen, die allgemeinste Annahme gemacht, daß zu jeder Fläche eine normale und zwei tangential elektrische Kraftlinien gehören. Die auf der (senkrecht zur  $a$ -Axe gelegenen)  $+x$ -Fläche zum Ausdruck kommenden elektrischen Kräfte seien  $x_x, y_x, z_x$ ; auf der  $+y$ -Fläche seien dieselben  $y_y, z_y, x_y$ ; auf der  $+z$ -Fläche entsprechend  $z_z, x_z, y_z$ .<sup>1</sup>

»Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es aber nicht ausgeschlossen, daß für die centrisch-symmetrischen Krystalle die drei Kräfte  $x_x, y_y, z_z$  gleich Null zu setzen sind. Geschieht dies, dann bleibt der einfache Barytkrystall auch in elektrischer Hinsicht centrisch-symmetrisch; d. h. jede durch das Symmetriecentrum gelegte Gerade trifft zu beiden Seiten in gleichem Abstände vom Centrum gleichwertige Punkte des Krystalles.«

Bei solchen Körpern, welche schon äußerlich hemimorph erscheinen, muß eine die polare Pyroelektricität im gewöhnlichen Sinne bedingende normale Kraft  $x_x$ , oder  $y_y$  oder  $z_z$  in den Vordergrund treten.

Dieselbe Annahme, daß beide Arten, polare und centrisch-symmetrische Erregung, an einem und demselben Minerale neben einander bestehen können, macht auch Voigt. Er schreibt<sup>1)</sup>: »Die wirklich centrische Pyroelektricität ist also — ebenso und aus ähnlichen Gründen wie die Doppelbrechung des Lichtes — eine speciell krystallographische Erscheinung, wobei obendrein das reguläre System ausfällt. Sie ist natürlich keineswegs an die centrische Symmetrie gebunden und kann bei acentrischen Krystallen neben der acentrischen auftreten.«

Vielleicht unterscheidet sich meine Auffassung allerdings insofern von der Voigts, daß ich auf Grund meiner namentlich in der letzten Zeit gesammelten Erfahrungen der Ansicht zuneige, daß allen krystallisierten Körpern nicht nur centrische, sondern auch acentrische elektrische Kräfte zukommen; daß bei den gewöhnlich centrisch-symmetrisch ausgebildeten Krystallen die ersteren, bei den gewöhnlich hemimorph ausgebildeten die letzteren graduell überwiegen. Dieser Auffassung könnte freilich entgegengehalten werden, daß die pyroelektrische Erregbarkeit der anscheinend centrisch-symmetrischen Krystalle nicht nur von einer Mineralart zur anderen, sondern auch bei derselben Mineralart von einem Vorkommen zum anderen bedeutende Schwankungen erkennen läßt, und daß deshalb die centrisch-pyroelektrische Erregbarkeit eines bestimmten Vorkommens vielleicht nur eine »Ausnahmeerscheinung« darstelle.

Diesem Bedenken gegenüber machte ich jedoch geltend<sup>2)</sup>: »Graduelle Unterschiede der pyroelektrischen Erregbarkeit bestehen auch bei solchen

1) S. 417.

2) Diese Zeitschr. 36, 478.

Krystallen, deren geometrische Hemimorphie außer Frage steht. Auffallend groß sind dieselben z. B. beim Quarz.«

Auch Voigt betrachtet die centrische Erregbarkeit nicht als eine Ausnahmeerscheinung. Er schreibt <sup>1)</sup>: »Angesichts der bedeutenden quantitativen Unterschiede, welche die polare elektrische Erregbarkeit des Turmalins je nach dem Vorkommen zeigt, könnten starke quantitative Verschiedenheiten der Erregbarkeit centrischer Krystalle nicht allzusehr überraschen.« »Die großen qualitativen Unterschiede bieten aber natürlich für die Deutung eine gewisse Schwierigkeit.«

Diese letztere Schwierigkeit ist nach meiner Auffassung nur ein Beweis dafür, daß die betreffenden Körper zwillingsartige Aggregate darstellen, und nicht immer die gleichen Seiten nach außen kehren. Dafür spricht auch das Verhalten dünner Spaltungslamellen, auf welches ich früher hingewiesen habe <sup>2)</sup>: »Das Vorherrschen der positiven Elektricität auf der einen Basisfläche, der negativen auf der anderen bei dünnen Spaltungslamellen folgt dann daraus, daß auf jener durch Zwillingsbildung in der Mitte die tangentialen positiven Pole zusammenstoßen, auf dieser die negativen.«

Bezüglich der Erklärung der von mir aus den Beobachtungen nachgewiesenen centrischen Erregung bemerkte ich <sup>3)</sup>: »daß die Theorie im vorliegenden Falle keine Pyroelektricität kennt, ist die Folge einer für diesen Fall zu engen Grundvorstellung über die elektrische Anordnung bei dem elementaren Würfel, von welcher die Fundamentalgleichungen abhängen«.

Gerade die von mir behauptete, paradox erscheinende centrische Polarität war wohl die Ursache, daß manche Fachgenossen in meinen Beobachtungen nur zufällige Anomalien sehen wollten, während andere dieselben durch die jetzt auch von Voigt zur Erklärung der pyroelektrischen Erregungen angenommenen chemischen Beimengungen zu erklären suchten<sup>4)</sup>.

## II.

### Über die centrisch-symmetrische Baryt- und Aragonitmasse.

Bezüglich meiner Behauptung, die allseitig ausgebildeten Aragonit- und Barytkrystalle seien Zwillingsaggregate, bemerkt Voigt: »Eine Stütze für diese Anschauung findet er in kleinen Dissymmetrien an Ätzfiguren bei sehr kräftigem Ätzen, — Wahrnehmungen, die von anderer Seite bestritten werden.« — Hierzu muß ich bemerken: daß ein allseitig ausgebildeter Aragonit- oder Barytkrystall einen Complex aus acht Individuen darstellt,

1) S. 397.

2) Diese Zeitschr. 28, 92.

3) Ebenda 28, 90.

4) Ebenda 34, 477.

ist nicht Hypothese, sondern unmittelbare Beobachtung. Ebenso wenig beruht die von mir behauptete übereinstimmende centrische, aber nicht rhombisch-holoëdrische Symmetrie der Pyroelektricität und der Ätzfiguren der homogenen Partien von Aragonit und Baryt auf einer Hypothese, sondern auf unmittelbarer Beobachtung. Eine nicht zu rechtfertigende Hypothese aber ist es, für die homogene Masse der einfachen Individuen die Symmetrie der Oberfläche des ganzen Complexes zu postulieren. Dieser zerfällt sowohl infolge der Anwachspyramiden als auch infolge der Ätzfiguren in verschiedene Teile.

Ich selbst habe die Ätzfiguren an mehreren hundert Präparaten, und zwar immer in der gleichen Gesetzmäßigkeit, beobachtet, und dabei unterschieden zwischen normalen Ätzfiguren, welche der Symmetrie der rhombischen Holoëdrie entsprechen, und anomalen<sup>1)</sup>, welche mit dieser nicht übereinstimmen. Die ersteren habe ich auf die Anordnung der Moleküle, die letzteren auf die elektrischen Ladungen der Moleküle zurückgeführt<sup>2)</sup>. Genau in der gleichen Weise wurden die anomalen Ätzfiguren am Aragonit später beschrieben von F. Westhoff<sup>3)</sup> und Viola<sup>4)</sup>. Am Baryt wurden unmittelbar nach meiner ersten Mitteilung darüber von J. Valentin<sup>5)</sup> natürliche, also wohl sicher nicht durch »sehr kräftiges Ätzen« hervorgebrachte, anomale Ätzfiguren beobachtet, desgleichen etwas später von E. Sommerfeldt<sup>6)</sup>. Alle diese Beobachtungen lassen dieselbe Felderteilung erkennen.

Daß sowohl bei den künstlichen als bei den natürlichen Ätzfiguren von Baryt und namentlich von Aragonit die normalen Figuren bedeutend überwiegen, und letztere oft nur sehr schwierig oder gar nicht zu erkennen sind, hängt damit zusammen, daß bei beiden Mineralien mehr die Verteilung der Massenpunkte im Raume zur Geltung kommt, während z. B. beim Quarz die elektrische Ladung der Moleküle bedeutend größeren Einfluß auf die Ätzfiguren hat.

Daß tatsächlich die Aragonitgruppe nicht rhombisch-holoëdrische Symmetrie besitzt, bestätigt ferner das von mir beschriebene Vorkommen von Strontianit am Kaiserstuhl<sup>7)</sup>. Ein Teil der Krystalle ist spießig ausgebildet und entspricht so vollkommen dem Aragonit, daß er bis dahin für Aragonit gehalten wurde; ein anderer, ebenso häufiger Teil dagegen ist hemimorph ausgebildet. Diese Beobachtung kann nicht anders erklärt werden, als

1) Die Bezeichnung »anomal« halte ich zwar nicht für entsprechend; sie mag aber der Kürze halber beibehalten werden.

2) Diese Zeitschr. 28, 94 ff.

3) Vergl. diese Zeitschr. 35, 488.

4) Ebenda 30, 63.

5) Ebenda 15, 576.

6) Ebenda 34, 477.

7) Ebenda 1888, 14, 67.

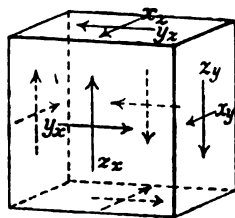
durch die Annahme, daß die ersteren Krystalle ein Zwillingssaggregat darstellen aus Individuen der letzteren Art.

Die Aggregatstructur der rings ausgebildeten Aragonit- und Barytkrystalle geht endlich ganz unzweifelhaft aus den pyroelektrischen Beobachtungen Hankels hervor<sup>1)</sup>. Die beiden Axenenden eines rings ausgebildeten Krystalles zeigen stets gleichnamige Elektricität. Wird aber ein prismatischer Krystall, der etwa an seinen natürlichen Enden positiv ist, durchbrochen, so erscheint am Bruchende je nach seinem Abstände von den beiden Enden negative, oder schwach positive Elektricität. So kann sich ein homogener Krystall auch unter der Annahme centrisch-symmetrischer Erregung niemals verhalten. Diese Beobachtungen beweisen ohne jeden Zweifel, daß der Krystall eine Homogenitätsgrenze besitzt, also einen Zwilling darstellt. Erfolgt der Bruch in unmittelbarer Nähe der Zwillingsgrenze, dann verhalten sich die beiden natürlichen Enden entgegengesetzt wie die beiden Bruchstellen. Liegt der Bruch dem einen Ende näher als die Zwillingsgrenze, so hat nur dieses Ende die entgegengesetzte Elektricität von derjenigen der zugehörigen Bruchfläche.

Daß ein rings ausgebildeter Aragonit- oder Barytkrystall einen zwillingsartigen Complex aus mehreren Teilen darstellt, ist somit durch alle nur irgend möglichen Beobachtungsmethoden unzweifelhaft festgelegt.

Meine Untersuchungen<sup>2)</sup> über das pyroelektrische Verhalten von Baryt (und Aragonit) führten zu folgendem Resultate: Bezeichnen wir durch Pfeilrichtungen die positiven elektrischen Kraftlinien, welche gleichzeitig auch die Richtungen angeben, nach welchen die anomalen durch  $K_2CO_3$  erhaltenen Ätzfiguren von den normalen Figuren aus vorrücken, dann gibt das in Fig. 4 angedeutete Elementarparallelepipedon die Orientierung der tangentialen Krafrichtungen; wenn normale Krafrichtungen bei beiden Mineralien nicht berücksichtigt werden, dann ist das System centrisch-symmetrisch. Obwohl aber die drei Ebenen der Krafrichtungen auf einander senkrecht stehen<sup>3)</sup>, so kann das System nach der üblichen Nomenclatur nicht als rhombisch-holoëdrisch, sondern nur als »triklin« bezeichnet werden, weil es weder eine Ebene, noch eine Axe der Symmetrie

Fig. 4.



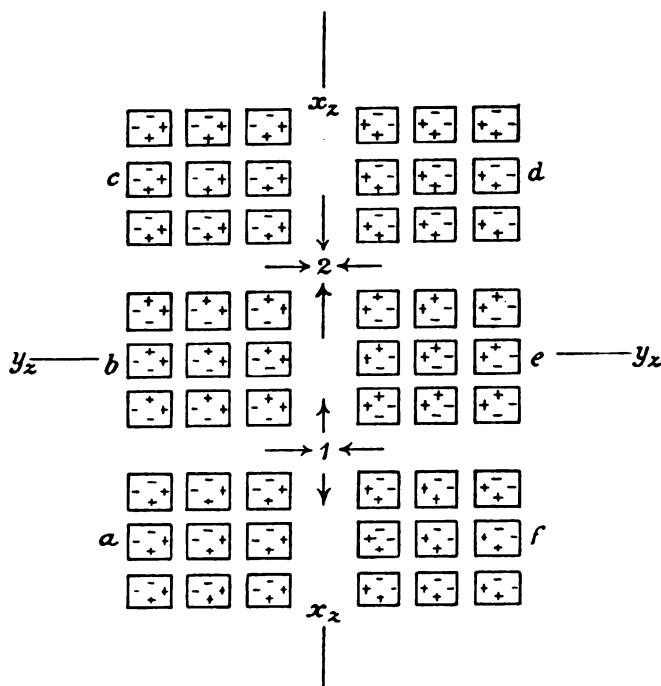
1) Vergl. diese Zeitschr. 1891, 19, 252 u. 259 und 1897, 28, 78.

2) Diese Zeitschr. 28, 78 ff.

3) Von dem in dieser Zeitschr. 36, 468 mitgeteilten Resultate, daß das Elementargitter des Baryts nur annähernd rhombisch ist, ist im nachfolgenden abgesehen, da diese Tatsachen hier nicht in Betracht kommen.

besitzt. Die Anordnung dieser Parallelepipeda im Raume erfolgt jedoch nach einem der rhombischen Raumgitter. Fig. 2 zeigt die der Ebene (001) angehörigen Kräfte  $x_z$  und  $y_z$  und zwar sind sechs homogene Partien dargestellt, welche mit einander nach (010) und (100) verzwillingt sind.

Fig. 2.



Infolge der doppelten Zwillingsbildung nach (100) ist die homogene Masse c wieder in paralleler Stellung zu a, d in paralleler Stellung zu f.

Hankel unterscheidet zwei Abteilungen von Barytkrystallen, von welchen jede nach meinen Beobachtungen aus acht Individuen besteht. Bei der ersten Abteilung legen sich vier Individuen auf (001) so an einander, wie die Massen a, b, e, f um den Punkt 1; bei der zweiten Abteilung so wie die Massen b, c, d, e um den Punkt 2.

Bei der ersten Abteilung tritt die elektrische Polarität  $x_z$  bedeutend zurück, vermutlich infolge von mehrfach wiederholter Zwillingsbildung nach (100) oder durch entsprechende Gruppenbildung. Infolge dieses Umstandes sind die Krystalle in der Richtung der b-Axe verlängert, und die anomalen Ätzfiguren folgen fast ausschließlich  $y_z$  und  $z_y$  (vgl. Fig. 3).

Bei der zweiten Abteilung tritt in ganz gleicher Weise infolge von mehrfach wiederholter Zwillingsbildung nach (010) oder durch Gruppenbil-



dung die Polarität  $y_z$  zurück; diese Krystalle sind deshalb gestreckt nach der  $a$ -Axe, die anomalen Ätzfiguren folgen fast ausschließlich den Kraftrichtungen  $x_z$  und  $z_x$  (Fig. 4).

Fig. 3.

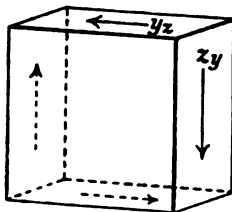
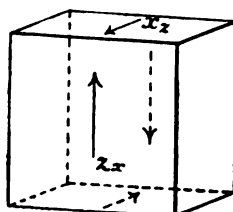


Fig. 4.



Beim Aragonit habe ich zuerst ganz analog nur anomale Ätzfiguren nach  $x_z$  und  $z_x$  beobachtet; die von mir untersuchten Krystalle entsprachen also der zweiten Abteilung des Baryts. Nach den Angaben<sup>1)</sup> von v. Ebner über seine nur an ganzen Aragonitkrystallen beobachteten Ätzfiguren muß dessen Material dagegen Ätzfiguren nach  $y_z$  und  $z_y$  geliefert haben, entsprechend der ersten Abteilung des Baryts.

Eine vollständige Trennung der beiden Abteilungen besteht zwar nicht, jedoch beobachtete ich an einem Krystalle der einen Art immer nur ganz wenige und kleine Partien der anderen Art.

Auf Grund der Ätzfiguren sollte man hiernach den Baryt und den Aragonit für monoklin halten; und tatsächlich hat Viola<sup>2)</sup> am Aragonit schöne natürliche Ätzfiguren beobachtet, infolge deren er den Aragonit in das monokline System einzuordnen veranlaßt wurde, und zwar war bei diesem Vorkommen (010) Spiegelebene; die Krystalle entsprechen somit der zweiten Abteilung des Baryts.

Die Barytkrystalle sind in der Regel an einem Ende derjenigen Axe,

Fig. 5.

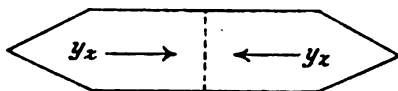
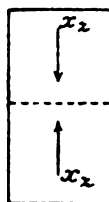


Fig. 6.



nach welcher sie verlängert sind, aufgewachsen. Sind sie in anderer Weise aufgewachsen, dann haben sie in der Regel eine Homogenitätsgrenze und

<sup>1)</sup> Vgl. diese Zeitschr. 19, 352.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 28, 320 und 30, 62.

zwar in der ersten Art nach (040) (Fig. 5), die der zweiten Art nach (400) (Fig. 6). Selten fehlen diese beiden Grenzen. Fehlen sie, dann sind die Krystalle der ersten Art an beiden Enden der  $b$ -Axe von verschiedenen Flächen umgrenzt. Infolge der stets vorhandenen Zwillingsbildung nach (004) zeigen die anomalen Ätzfiguren auf (004) und auf (00 $\bar{4}$ ) nach demselben Ende der  $b$ -Axe. Wenn nun die Zwillingsbildung nach (400) sich so häufig wiederholt, daß der Krystall, von der Zwillingsgrenze nach (004) abgesehen, als quasi homogener Körper betrachtet werden kann, oder wenn eine entsprechende Gruppenbildung vorliegt, dann verhält sich ein derartiger Krystall bezüglich seiner Oberfläche genau wie ein rhombischer Krystall, welcher nach der  $b$ -Axe hemimorph ist. Dasselbe gilt aber auch für die zweite Abteilung der Barytkrystalle in dem entsprechenden Falle bezüglich der  $a$ -Axe. Beide Arten von Krystallen sind verschiedentlich beobachtet worden, aber gerade der Umstand, daß man hemimorphe Krystalle nach der  $b$ -Axe und solche nach der  $a$ -Axe fand, war die Ursache, daß man dieselben als »Verzerrungen« bezeichnet hat, »welche zufälligen störenden Einflüssen ihre Entstehung verdanken«<sup>1)</sup>. Wollte man bei diesen Krystallen von Störungen sprechen, so müßte man auch die gewöhnliche Ausbildungsweise, bei welcher die Krystalle an einem Ende aufgewachsen waren, als gestört bezeichnen, weil bei diesen und zwar in beiden Abteilungen, der antiloge Pol durch das Anwachsen an der Ausbildung verhindert wurde, und nur der frei herausragende analoge Pol sich entfalten konnte.

Das S. 359 erwähnte pyroelektrische Verhalten von Bruchstücken bedarf hiernach keiner weiteren Erklärung.

### III.

#### Kinetische Erklärung der Polarität des Elementarparallelepipedons.

Zur Erklärung der aus der Beobachtung gewonnenen Eigenschaften des Elementarparallelepipedons ging ich von folgender Überlegung aus.

Daß die kinetische Theorie der festen Körper, speciell der Krystalle, als eine notwendige Ergänzung der kinetischen Theorie der Gase postuliert werden muß, dürfte wohl nicht beanstandet werden; ebensowenig, daß die kleinsten materiellen Teile der festen Körper infolge ihres Wärmehaltes Vibrationen, und zwar im Gegensatze zu den Gasmolekülen, in geschlossenen Bahnen ausführen müssen. Auf diesen Postulaten fußend setze ich voraus, daß auch der die kleinsten Massenteile umgebende Äther infolge der Wärmebewegung der Massenteile in geschlossenen Bahnen verlaufende Vibrationen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 17, 322 und 27, 583.

ausführe. Nehmen wir für diese Schwingungen im Äther in erster Annäherung elliptische Bahnen an, so verhält sich die Bahn an verschiedenen Stellen in bezug auf diese Schwingungen verschieden. In bezug auf eine einzelne Schwingung ist die Bahn centrisch-symmetrisch, erfolgen aber mehrere elliptische Schwingungen um einen gemeinsamen Brennpunkt, so addiert sich zu der centrisch-symmetrischen Eigenschaft noch eine polare in der Richtung der größeren Axen der Ellipsen. Ich setze nun ferner voraus, daß diese kinetischen Verschiedenheiten der einzelnen Stellen der Bahn, sei es mit, sei es ohne Vermittelung von Elektronen, auch eine elektrostatische Verschiedenheit bedingen.

#### IV.

#### Die Anomalien von Alaun und Topas.

Beim Topas zeigten Friedel und Curie, daß ein Zusammenhang bestehe zwischen der optischen Felderteilung und dem pyroelektrischen Verhalten. Die den Feldern entsprechenden Teile einer basischen Topasplatte werden acentrisch-pyroelektrisch erregt und nur durch die centrische Gruppierung der acentrischen Teile entsteht der Schein einer centrischen Erregung. Diese Beobachtung wurde von K. Mack<sup>1)</sup> bestätigt, indem er fand, daß jedes optisch homogene Stück elektrisch polar erregt wird, analog wie ein acentrischer Krystall. In bezug auf die Macksche Erklärung dieser Beobachtung bemerkte ich<sup>2)</sup>: »Mack läßt es allerdings unentschieden, ob dieses Verhalten durch wirkliche Zwillingsbildung oder durch Spannungen veranlaßt werde.« Aber »dieses Verhalten läßt sich offenbar nur dadurch erklären, daß die erwähnten Krystalle wenigstens in elektrischer Hinsicht Zwillinge sind, welche ihre beim Abkühlen positiven Enden nach außen, ihre negativen Enden nach innen kehren«.

R. Brauns dagegen vertritt<sup>3)</sup> die Ansicht, daß beim Topas die Hauptursache der Anomalien »die isomorphe Beimischung sei, welche die Schwankungen im Winkel der optischen Axen und die optischen Anomalien des Topases hervorruft«. »Daß in den durch isomorphe Beimischungen anomalen Krystallen durch die Beimischung gewisse Druck- oder Zugkräfte auftreten, welche in den zu vorhandenen Krystallflächen gehörenden Anwachskegeln wirksam sind und nach der Symmetrie dieser Flächen das optische Verhalten in dem Bezirk der zugehörigen Anwachskegel ändern.«

W. Voigt bemerkt in bezug auf diese Frage: »In der Mackschen Arbeit wird die ganz verschiedene Symmetrie einer centrisch-optischen Anisotropie und einer polaren elektrischen Erregung nicht auseinander-

1) Diese Zeitschr. 18, 579.

2) Ebenda 1890, 17, 323 u. 324.

3) Die optischen Anomalien der Krystalle 1894, 344 und 345.

gehalten, und derselbe Fehler findet sich auch in der Preisschrift von Brauns über optische Anomalien.« »Mack vertritt die Anschauung, daß die Flächen, in denen scheinbare Ladungen auftreten, die geometrischen Orte ausnahmsweise starker Spannungen darstellen; indessen der Deformations- oder Spannungszustand eines Volumelementes ist nach der Lehre der Elasticitätstheorie centrisch-symmetrisch, er kann also nicht in einem centrisch-symmetrischen Krystalle einen polaren Zustand hervorrufen.« In der Ansicht, daß die pyroelektrische Erregung des Topases nicht durch Spannungen erklärt werden kann, stimmt also Voigt mit der von mir ausgesprochenen Ansicht überein. Bezüglich meiner weiteren Folgerung jedoch, daß die Erscheinungen am Topas als Zwillingsbildung zu deuten seien, macht Voigt geltend, »daß die heterogenen Teile des Topases in ihrer gegenseitigen Orientierung nur um wenige Grade von einander abweichen, und direct neben solchen, deren optische Symmetrie der Krystallform widerspricht, solche liegen, für die beide übereinstimmen«.

Nach Voigt müßte man somit an secundär erhaltene Polarität denken, und da physikalische Ursachen nach der Voigtschen Ansicht (S. 409) kaum in Betracht kommen, so blieben für ihn nur chemische übrig. Bezüglich der Einwirkung fremder chemischer Beimengungen unterscheidet Voigt »zwei fundamental verschiedene Möglichkeiten«, entweder könnte die Beimengung das Krystallmolekül selbst verändern, oder sie könnte als feste Lösung außerhalb des Moleküls bleibend dessen Polarität bedingen. Derartige Ansichten wurden bezüglich der Erklärung der anomalen Ätzfiguren zuerst von Westhoff und später von E. Sommerfeldt vertreten. Ich habe dagegen eingewendet<sup>1)</sup>, »daß keine Beobachtung eine derartige Hypothese rechtfertigt, daß vielmehr die bekannten Beobachtungen derselben direct widersprechen, indem die aufgenommenen Farbstoffe sich stets der Symmetrie des Wirtes anschließen«.

Dieser Tatsache scheint zu widersprechen, daß schon Biot (1844) angibt, die Krystalle des reinen Kalithonerde-Alauns stets isotrop gefunden zu haben. F. Klocke<sup>2)</sup> fand diese Angabe bestätigt und beobachtete außerdem, daß »Krystalle, welche aus isomorphen Mischungen verschiedener Alaunarten bestanden, stets stark doppeltbrechend« waren. So z. B. fand er, »daß verschiedene Mischungen aus Kali- und Chromalaun alle Doppelbrechung zeigen, während die Componenten beider isotrop sind«.

Die Erklärung ergibt sich nach meiner Auffassung aus folgender Betrachtung:

Nehmen wir an, die reguläre Gruppe der Alaunmoleküle bestehe in ähnlicher Weise, wie ich für den Christobalit mit großer Wahrscheinlichkeit

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. **32**, 30 und **36**, 477.

<sup>2)</sup> N. Jahrb. f. Min. usw. 1880, **1**, 76.

nachgewiesen, aus 24 chemischen Molekülen, von welchen je drei über einer Oktaëderfläche liegen. Gäbe es zwei Alaunarten, deren Molekularvolumina so annähernd congruent wären, daß ein Molekül der einen Art irgend eines der anderen Art in der oktaëdrischen Gruppe zu vertreten imstande wäre, dann müßte auch die isomorphe Mischung optisch-isotrop sein. Keine der 24 Stellungen innerhalb der Oktaëdergruppe hätte dann vor der anderen einen Vorzug, und selbst wenn durch die Anpassung des nicht genau congruenten Molekularvolumens kleine Störungen der regulären Anordnung einträten, dann müßte sich die Gesamtheit der Störungen ausgleichen.

Es können indessen die Molekularvolumina zweier Alaune einander ähnlich sein, ohne daß die Congruenz so groß ist, daß das Molekül der einen Art das der anderen zu vertreten imstande ist. Beide Arten können für sich oktaëdrische Gruppen und völlig isotrope Massen liefern. Der in größerer Menge vorhandene Alaun krystallisiert bei gleicher Löslichkeit der beiden Arten zuerst und schiebt beim Wachsen alle fremden Massen aus dem von ihm beanspruchten Raume nach außen vor sich fort<sup>1)</sup>. Diese sammeln sich vor dem wachsenden Krystalle mehr und mehr an, bis sie selbst überwiegen und auskrystallisieren. So bilden sich abwechselnd Lamellen der beiden Alaunarten parallel zu den Umgrenzungsflächen.

Sowohl die Bildung der dreigliederigen Gruppe mit genau trigonaler Axe als auch die genau reguläre Ausgleichung der Abweichung der Dimensionen der dreigliederigen Gruppe von genau regulären Verhältnissen setzt voraus, daß keines der 3 bezüglich 24 Moleküle gegenüber irgend einem der anderen eine Sonderstellung einnehme. Dies gilt aber bei den Lamellen für alle diejenigen Gruppen nicht, deren Abstand von den Lamellengrenzen nicht genügend groß im Verhältnisse zur molekularen Wirkungssphäre ist. Für solche Gruppen kann auch bei annähernd oktaëdrischer Gruppierung doch nur diejenige Symmetrie des regulären Systems bestehen, welche der Flächensymmetrie derjenigen regulären Form zukommt, deren Flächen die Lamellen parallel sind.

Die Lage und Orientierung eines Moleküls wird aber außerdem nicht nur durch die zur gleichen Gruppe gehörigen Moleküle bedingt, sondern auch durch die Netzebenen, welchen dasselbe angehört. Ist nun eine Lamelle sehr dünn, so werden diejenigen Netzlinien bei der Orientierung eines Moleküls bevorzugt, welche der Lamelle parallel gehen. Die Gruppen haben dann natürlich nicht mehr die volle reguläre Symmetrie, sondern nur noch die einer der Lamelle parallelen Fläche einer regulären Form.

Die Annahme eines mechanischen Druckes oder Zuges im

---

1) Vgl. J. Beckenkamp, Die Bildung der Zellenkalke. Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1907, Sep.-Abz. S. 27.

Sinne von E. Reusch zur Erklärung der Doppelbrechung läßt sich weder durch den Nachweis des Bedürfnisses nach einer »Spannung« zum Zwecke der Erklärung der Doppelbrechung noch durch den Nachweis einer »Spannung« nach sich ziehenden Ursache rechtfertigen.

Im Falle der optischen Anomalie durch isomorphe Beimengungen wird also die anomale Doppelbrechung nicht durch »feste Lösung«, sondern durch lamellare Verwachsung verschiedener Krystallmassen hervorgerufen.

Der von Brauns<sup>1)</sup> beschriebene Topaskrystall besteht aus drei sich optisch verschieden verhaltenden Teilen. Der innerste Teil einer basischen Platte ist homogen und zwar rhombisch; ebenso eine kleine Partie zu beiden Seiten der *b*-Axe, an der Grenze des zweiten gegen den dritten Teil.

An den centralen Teil schließt sich nach außen ein zweiter optisch homogener, anscheinend trikliner Teil mit einer Auslöschungsschiefe von etwa  $4^{\circ}$  gegen die Diagonale an.

Der dritte Teil, der äußerste Rand, ist optisch nicht homogen; die Auslöschungsschiefe wächst hier von ca.  $16^{\circ}$ — $20^{\circ}$ .

Bei Platten der Randteile parallel zur verticalen Axe fand bereits Brewster eine Auslöschungsschiefe von etwa  $2^{\circ}$ — $3^{\circ}$  gegen die Verticale. Die dem Bereiche der Prismenflächen angehörenden Partien besitzen also, wie übrigens auch Brauns hervorhebt, nicht die den Prismenflächen zukommende Symmetrie, und deshalb muß man wohl annehmen, daß der Doppelbrechung des Topases noch andere Ursachen zugrunde liegen als für den Alaun angegeben wurde.

Der letzte Teil der Topasmasse hat sich offenbar unter nicht mehr constanten Verhältnissen der Zusammensetzung des äußeren, das Material für den Krystall liefernden Mediums gebildet, und dadurch entstanden nach und nach Krystallmassen mit zunehmender Auslöschungsschiefe.

Der Umstand, daß die triklone Modification in ihren Dimensionen rhombischen Verhältnissen sehr nahe steht, bedingt zunächst die Zwillingsbildung mit rhombischer Mimesie, wie wir sie am besten im zweiten Teile, aber auch im dritten Teile erkennen. In zweiter Linie bedingt aber dieselbe Annäherung an rhombische Dimensionen auch, daß sich dem vorigen Zwillingsgesetze entsprechende Molekulargruppen von genau rhombischer Symmetrie bilden. Bei der ersten krystallinischen Ausscheidung werden sich infolge des Bestrebens der gleichmäßigen Abrundung gegen das äußere Medium<sup>2)</sup> nur genau rhombische Gruppen bilden. Mit der Zunahme der Oberflächengröße wächst jedoch der orientierende Einfluß derjenigen Moleküle, welche in den betreffenden Oktanten auf der äußeren Seite der

1) Optische Anomalien S. 309, Tafel 5, Fig. 134.

2) Vgl. diese Zeitschr. 36, 487.

Gruppe liegen, so daß schließlich die Gruppenbildung ihren rhombischen Charakter verliert. Daß dieser im vorliegenden Falle nicht etwa allein infolge einer mit der Zeit eintretenden Veränderung des Lösungsmittels gestört wird, verrät der Umstand, daß er auch im Gebiete der zweiten Zone auftritt, und zwar auch hier nur da, wo während der Ablagerung dieser rhombischen Partie eine kleine Fläche (040) existierte. Durch diese ging eine Homogenitätsgrenze, und durch die gleichzeitige Einwirkung der zu beiden Seiten dieser Grenze liegenden, verschieden orientierten Moleküle wurde die Gruppenbildung ebenso begünstigt wie im Centrum, wo ebenfalls verschieden orientierte Moleküle nahe bei einander liegen.

## V.

### Über die Mallardsche Theorie und die Theorie der Molekulargruppen oder der physikalischen Moleküle.

Voigt spricht sich, wie schon erwähnt, bezüglich des Topases gegen die Annahme eines zwillingsartigen Aufbaues aus Individuen von niedrigerer Symmetrie aus. Er schreibt: »So wenig also principiell die Existenz weiterer Analoga zu Boracit und Prehnit zu bestreiten ist, so kann man doch kaum einen anderen centrisch erregbaren und nicht anderweit als Zwillings erwiesenen Krystall mit Sicherheit als ein solches bezeichnen.«<sup>1)</sup>

Jedoch muß Voigt zugestehen, daß die Marbachsche Deutung (1855) der optischen Anomalien, die später auch von Klocke und namentlich von C. Klein und seiner Schule adoptiert wurde, es trete »vielleicht bei der Bildung größerer Krystalle durch den fortschreitenden Act der Krystallisation eine Spannung der Teile ein, welche in bestimmten Schichten ihre größten Werte annimmt und dort eine merkliche Doppelbrechung und damit eine Wirkung auf polarisiertes Licht bedingt«<sup>2)</sup>, für den Topas versage. Zudem ist, wie aus vorstehenden Angaben hervorgeht, für den zwillingsartigen Aufbau von Baryt und Aragonit durchaus eindeutiges Beweismaterial in erdrückendem Maße von mir schon seit vielen Jahren nachgewiesen. Voigt begründet seinen Standpunkt in der alten, noch von Klocke herrührenden Weise.

Klocke bemerkte<sup>3)</sup>: »Die optischen Untersuchungen E. Mallards haben eine Incongruenz der morphologischen und der optischen Eigenschaften vieler Krystalle in einem über Erwarten großen Umfange constatirt. Die von Mallard zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellte Hypothese: jene Krystalle seien aus mehreren Individuen von niedrigerer

1) S. 408.

2) Pogg. Ann. d. Phys. 1855, 94, 425.

3) N. Jahrb. f. Min. usw. 1880, 1, 53.

Symmetrie, als durch die Form des ganzen Krystalles ausgedrückt sei, zusammengesetzt, würde eine so einschneidende Umgestaltung unserer bisherigen kristallographischen Betrachtungsweise bedingen, daß sie zu einer allseitigen vorsichtigen Prüfung auffordert.«

In gleichem Sinne schreibt Brauns<sup>1)</sup>: »Auf anderer Seite (Beckenkamp) hat man sich durch asymmetrische, am Baryt, Aragonit usw. beobachtete Ätzfiguren zu der Annahme verleiten lassen, daß die Moleküle dieser Mineralien asymmetrisch seien, ihre Anordnung aber nach der Symmetrie des rhombischen Systems erfolge. Würde man in dieser Weise die Form der Ätzfiguren unter allen Umständen als ausschlaggebend ansehen, so würde es bald dahin kommen, daß man nur noch asymmetrische Krystalle kennt.«

In gleichem Sinne ist wohl auch die Bemerkung von Voigt zu verstehen<sup>2)</sup>: »Eine Anschauung, die mit Ideen von Mallard u. a. verwandt, aber der sonst in der Krystalphysik mit größtem Erfolge benutzten diametral entgegengesetzt ist und jedenfalls in dieser schroffen Form sehr bedenklich ist.«

Sehen wir demnach von anderen, hier nicht zu erörternden Motiven ab, so finden wir von Anfang an bis auf Voigt als innersten Grund für die Ablehnung der Mallardschen Ideen dieselbe Befürchtung: für die Krystalssysteme wurde von Weiß, für die Meroëdrien namentlich von Naumann die Existenzberechtigung nachgewiesen. Dazu kam die mathematisch unangreifbare Ableitung der 32 Symmetrieklassen mit ihrer vortrefflichen Gelegenheit zu weiteren mathematisch-physikalischen Deductionen. Und nun sollen auf einmal 34 von den 32 Klassen gar nicht vorkommen und ihr bisheriger Nachweis auf Täuschung beruhen?

Die Mallardsche Theorie war allerdings in ihrer speciellen Ausführung nicht einwandfrei. Die von mir infolgedessen aufgestellte Theorie der Molekulargruppen ist jedoch frei von diesen Einwänden und auch frei von der schroffen Form der Mallardschen Theorie. Nach der von mir aufgestellten Theorie existieren die Weißschen Systeme auch für streng homogene Massen. Für »quasi homogene« Massen, welche für manche Untersuchungsmethoden auch als homogene gelten können, werden sich im großen und ganzen auch die wichtigsten Unterabteilungen wieder construieren lassen. Bemerkenswert aber bleibt, daß auch die quasi homogenen Massen sich in der Regel zu Zwillingen mit anscheinend noch höherer Symmetrie aggregieren. Da diese Aggregate Ergänzungszwillinge darstellen, so ist deren Heterogenität optisch nicht immer nachweisbar, aber bei anderen Methoden, namentlich bei Ätzfiguren, bei pyroelektrischen und bei magne-

1) Opt. Anom. S. 56.

2) S. 399.



tischen Untersuchungen können diese pseudosymmetrischen Gebilde nicht als homogene Körper behandelt werden.

Das für alle Arten von Zwillingbildungen maßgebende Princip wurde in meiner Arbeit »Über die Dioxyde der vierten Gruppe« abgeleitet<sup>1)</sup>.

Die in Verbindung mit dieser Theorie der Gruppenbildung aufgebaute kinetische Krystalltheorie ruht auf einwandfreier Grundlage; ihre bisherigen Resultate sind nicht nur für die Mineralogie, sondern auch für die Physik und Chemie von gleicher Bedeutung. Leider haben die Vertreter der beiden letzteren Disciplinen im allgemeinen nur mehr wenig Föhlung mit der krystallographischen Literatur, so daß es für die Mehrzahl derselben schwierig sein wird, den betreffenden Ausführungen zu folgen und vor allem die Beweiskraft derselben auf Grund eines objectiven Studiums der Originalarbeiten selbst zu beurteilen. Die Arbeiten Fresnels und Mitscherlichs haben schon vor vielen Jahrzehnten den Wert der Krystallographie für den Fortschritt der Physik und Chemie dargetan und es kann nicht fehlen, daß ein weiterer Ausbau der kinetischen Krystallographie das verloren gegangene Interesse wieder zurückrufen wird.

---

1) Diese Zeitschr. 42, 469.

## XXVI. Über den Rhodisit vom Flusse Asskys (Bergbezirk Minussinsk in Sibirien).

Beiträge zur Kenntnis seiner chemischen Constitution  
und Verwitterung.

Von

Wold. Isküll in St. Petersburg.

---

Diese Abhandlung bespricht ein Mineral, das seinem Aussehen nach als Glaukophan bestimmt wurde.

Die drei Handstücke von diesem Mineral waren gefl. zu meiner Verfügung gestellt: das eine von Herrn Prof. Zemjatschensky aus der Collection H. Martjanow, des verstorbenen Directors des Naturwissenschaftlichen Museum in Minussinsk, und zwei von H. Krychanowsky aus seiner Collection.

Die Etikette bei dem ersten lautete: Das Mineral »bildet Adern und Nester im mergelartigen Gestein am Flusse Asskys, Nebenfluß des Abakan, der in den südlichen Jenissei mündet«. Die zwei anderen Stücke stammen auch vom Flusse Asskys her.

### I.

**Das Handstück Nr. 1**, aus der Collection des H. Martjanow, ist blau gefärbt und besteht aus einem festen, ein wenig stengeligen Aggregate. Da die Absonderungen stellenweise gekrümmt und dabei eng durchflochten sind, ist die stengelige Structur schwach ausgeprägt, und das Mineral spaltet uneben. Die freie Oberfläche des Handstückes ist zerfressen und mit einer dünnen Schicht leichtbräunlichen (von Eisenhydroxyd) kohlen-sauren Kalkes bedeckt. Auf dieser Fläche treten selten härtere Säulen von krystallinischem Habitus hervor. Zwischen den kurzen Säulen befindet sich eine bläulichgraue bis braune erdige Substanz — ein Gemisch von Zerfallsproducten des Minerals. Außer den braunen Fleckchen in der Carbonatschicht wurden noch grauschwarze Partikelchen von Manganoxyd

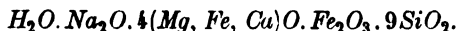
oder -hydroxyd wahrgenommen. In der Flamme des Bunsenbrenners wird das Mineral braun und schmilzt an den Kanten; vor dem Gebläse schmilzt es leicht, sich etwas aufblähend, zu dunklem Glase.

Spec. Gewicht bei  $19^{\circ}$ — $19\frac{1}{2}^{\circ}$  C. 3,120 (Mittel aus vier übereinstimmenden Pyknometerbestimmungen). Härte fast 4. Strich bläulichweiß.

Die Analyse ergab folgende Werte:

		Atomgew.:	Äquivalente:	
$SiO_2$	54,01	0,9002	0,9002	8,96
$TiO_2$	Spuren	—		
$Al_2O_3$	0,23	0,0023	0,4004	1
$Fe_2O_3$	15,70	0,0981		
$FeO$	9,42 <sup>1)</sup>	0,4309	0,4402	4,08
$MnO$	0,14	0,0019		
$CaO$	1,52	0,0271		
$MgO$	10,01	0,2503		
$Na_2O$	6,22	0,1002	0,1039	1,03
$K_2O$	0,35	0,0037		
$H_2O$	2,25 <sup>2)</sup>		0,1248	1,24
	99,85			

Laut Analyse hat das Mineral die empirische Zusammensetzung:



Das Handstück Nr. 2 hat die dunkelblaue Farbe des ersten, ist dicht und besteht aus parallelen Fasern, die, wenn sie auch etwas gekrümmt sind, so doch einander parallel verlaufen. Dieses Handstück spaltet nach den Fasern und sieht einem Schiefer ähnlich. Auf den seltenen Rissen kann man eine dünne leicht graubraune *Ca*-Carbonatschicht mit schwarzen Flecken Eisenhydroxyd und Manganoxyd oder -hydroxyd wahrnehmen. Die freien Enden der Fasern sind mit einem weißen Überzuge belegt, der 0,5 cm tief zwischen die Mineralfasern, sie in kleinere zerteilend, eingedrungen ist. Das Mineral ist ebenso hart, wie das erste, nur die Stelle, an der es von weißer Substanz durchsetzt wird, ist weich, fast schmierend, hat einen seidenartigen Schiller und sieht aus wie Serpentin oder Talk.

Die analysierte Probe enthielt kein  $CaCO_3$  und keinen Limonit; im

1) Die Bestimmung des Eisenoxyduls wurde wie hier, so auch in allen weiteren Analysen in geschlossenen Glasröhren ausgeführt, wobei das Mineralpulver durch Gemenge von  $SO_4H_2$  und  $HFl$  zersetzt wurde; die angegebenen Zahlen sind Mittel aus zwei bis vier Bestimmungen.

2) Das Wasser ist überall als Glühverlust angegeben. Im offenen Tiegel auf dem Bunsenbrenner wurde das Pulver bis zum constanten Gewichte gegläht und zum Verluste der Unterschied vom Übergange  $FeO$  in  $Fe_2O_3$  hinzugerechnet.

Dünnschliffe läßt das Material nur ein kleines Quantum weißer Substanz erkennen.

Die Analyse lieferte:

		Atomgew.:		Äquivalente:
$SiO_2$	54,38	0,9064	} 0,9064	9,32
$TiO_2$	Spuren	—		
$Al_2O_3$	0,28	0,0027	} 0,0972	4
$Fe_2O_3$	15,12	0,0945		
$FeO$	9,21	0,1280	} 0,4160	4,28
$MnO$	0,11	0,0015		
$CaO$	1,28	0,0230		
$MgO$	10,54	0,2635		
$Na_2O$	6,86	0,1106	} 0,1139	1,17
$K_2O$	0,31	0,0033		
$H_2O$	2,16 <sup>1)</sup>		0,1200	1,23
	<u>100,25</u>			

Die Zusammensetzung des Minerals Nr. 2 ist somit derjenigen von Nr. 1 sehr ähnlich.

Dünnschliffe von dem verwickelten Faseraggregate (Nr. 1) lassen die Farbe des Minerals erkennen; sie ist in dünnen Schichten himmelblau, an etwas dickeren Stellen dunkler blau bis grünlichblau. Am Rande der Schliffe (freie Kante des Minerals) kann man gelbbraune Limonitflecken und Partikelchen eines schwarzen Manganoxides, hier wahrscheinlich Pyrolusit, erkennen; außerdem umranden den Schnitt stellenweise graublaue lockere Flecke; diese Flecke enthalten in geringer Zahl kleine weiße Schuppen.

Die Lichtbrechung des Minerals ist groß, etwa 1,7. Die stark mit einander verwebten Fasern lassen außer dem Pleochroismus und der schwachen Doppelbrechung weitere optische Eigenschaften nicht wahrnehmen.

Im Dünnschliffe des zerfressenen Teiles des Stückes ist eine Partie durch Spalten in kleinere zerlegt; unter den Teilchen gibt es solche mit deutlichen Krystallconturen; es konnten die Winkelwerte von  $124^\circ$ — $126^\circ$  gemessen werden. Hieraus folgt die Tendenz unseres Minerals, sich aus Fasern zu Krystallen zusammenzulegen; der gemessene Winkel entspricht dem des Hornblendeprismas, speciell des Glaukophan und des Krossit.

Im Dünnschliffe parallel den von der Verwitterung nicht angegriffenen Fasern Nr. 2 kommen Partien gleichgeordneter Fasern vor, und diese erlauben es, den Pleochroismus zu bestimmen; die Farbe ist parallel der

1) Durch Stoßen an die Tiegelwände wurde innige Mischung des glühenden Pulvers erzielt, so daß man nach Eintritt der Gewichtsconstanz das ganze  $FeO$  in  $Fe_2O_3$  übergegangen annehmen konnte; nichtsdestoweniger sind die Procente des Wassers nicht als genau genug anzusehen und zwar sind sie stets etwas zu hoch.

Faserlänge ziemlich dunkelblau ins grünliche, senkrecht entweder blaß-violett, oder blaßgelb mit grünlichem Ton. Die letzten zwei Farben sind bedeutend bleicher als die kräftigen Farben des Pleochroismus beim Glaukophan; speciell beim Glaukophan von Syra, den ich zum Vergleiche hatte, erschienen sie sehr charakteristisch; die dunkelblaue Farbe steht aber der des Glaukophan an Intensität nicht nach.

Die maximale Auslöschung wurde mit Hilfe des Bertrand'schen Staurosokopes zu  $20^{\circ}$ — $30^{\circ}$  gefunden.

Hauptzone negativ (—), wie bei dem Krossit.

Murgoči<sup>1)</sup> weist darauf hin, daß bei alkalihaltigen Amphibolen der Pleochroismus stets  $c = \text{blau}$ ,  $b = \text{grün}$  und  $a = \text{gelb}$  sei.

Nimmt man also an, daß die Hauptzone unseres Minerals der kristallographischen Richtung  $c$  parallel sei, dann ist  $c$  nicht  $c$ , d. h. wir haben nicht  $c:c = 20^{\circ}$ — $30^{\circ}$ ; deswegen ist das in Rede stehende Mineral der optischen Orientierung nach vom Glaukophan, bei welchem  $c:c = 40^{\circ}$ — $60^{\circ}$  ist, verschieden.

Das Handstück Nr. 3 ist ein graulichblaues dünnfaseriges asbestartiges Mineral von schwachem Seidenglanze. Die Fasern sind in paralleler Lage wie bei Nr. 2 zu Bündeln vereinigt. Einige Bündel sind gedreht und gebogen und bestehen dann nicht aus parallelen Fasern. Die Fasern in den Bündeln sind stellenweise durch ein schwarzbraunes Mineral verkittet; dieses gibt deutliche  $Mn$ - und  $Fe$ -Reaction und ist auch nach seinem halbmetalischen Glanze, seiner Farbe, dem braunen Strich, der geringen Sprödigkeit und Härte (bis 3) Manganit oder eine verwandte mangan- und eisenhaltige Verbindung. In dünnen Schichten ist das schwarzbraune Mineral an den Kanten durchsichtig und man beobachtet, wie es zwischen die Fasern des bläulichen Minerals eingedrungen ist. Nur die cementierten Bündel sind mehr oder minder fest; die anderen können leicht in die Fasern getrennt oder mit dem Messer geschnitten werden; sie biegen sich bei kleinem Durchmesser und brechen wie Holz nach einer unebenen Fläche.

Der größte Teil des Minerals Nr. 3 besteht aus kleinen Bündelchen, welche von zerstörten größeren herkommen. Die Masse ist weich und filzartig und zerreibt sich im Mörser, gleich dem Asbest, sehr schwer.

Das leichte voluminöse Pulver nimmt in Wasser oder Säure ein ungefähr dreimal größeres Volumen ein. Das Mineral ist vollständig frei von kohlensaurem Kalk.

Zur Analyse wurde gleichartiges, keine Manganiteinschlüsse enthaltendes Material unter der Seibertschen Lupe ausgelesen.

1) Murgoči, Classification of the Amphiboles. Bull. Dept. Geol. Cal. 4, 362.

Die Resultate sind:

		Atomgew.:	Äquivalente:	
$SiO_2$	55,06	0,9176	0,9176	9,9
$TiO_2$	Spuren	—		
$Al_2O_3$	0,48	0,0018	0,0927	1
$Fe_2O_3$	14,54	0,0909		
$FeO$	7,17	0,0995	0,4292	4,63
$MnO$	0,09	0,0013		
$CaO$	1,17	0,0210		
$MgO$	42,30	0,3074		
$Na_2O$	6,52	0,1051	0,1075	1,16
$K_2O$	0,23	0,0024		
$H_2O$	2,44		0,1354	1,46
	99,64			

In den zwei ersten Fällen konnte den Mineralien eine einfache Formel zugeschrieben werden; hier ist das nicht möglich, da sich keine einfachen Verhältniszahlen ergaben.

Im Dünnschliffe parallel den Fasern sind Stellen mit gleichlaufenden Fasern vorhanden. Während die Fasercomplexe den schon erwähnten Pleochroismus zeigen, die Farben aber noch weniger intensiv erscheinen, haben die einzelnen Fasern bloß eine bläulichweiße Farbe und lassen kaum noch Pleochroismus erkennen.

Auf dem Präparate sind hier und da weiße Schuppen von der Lichtbrechung des Canadabalsams und mit ziemlich starker Doppelbrechung zerstreut. Stellenweise sind die Schuppen um die Fasern so angeordnet, daß sie mit letzteren zusammen auslöschen; stellenweise sind, wie es scheint, die Fasern mit dieser weißen Substanz bedeckt; es deutet darauf der schwächere Pleochroismus und die bedeutend schwächere Lichtbrechung hin, gegenüber den Mineralien Nr. 1 und Nr. 2. Bei den zwei ersten Mineralien ist die Hauptzone beständig negativ; hier ist sie entweder negativ, wie bei den Fasern, oder positiv, wie bei der weißen Substanz; es läßt sich also die Ursache der Abweichung wohl in der Menge der parallel den Fasern liegenden und sie bedeckenden Schuppen vermuten. Von der weißen Schuppensubstanz wird im Abschnitte IV nochmals die Rede sein, wo sie als eines der Verwitterungsproducte des blauen Minerals, nämlich als Talk, bestimmt wird.

## II.

Ein mit unserem Minerale identisches eisen- und mangnesiareiches, kalkarmes Alkalimineral fast ohne Gehalt an Thonerde hat H. B. Foullon<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Foullon, Sitzungsber. Wien. Akad. 1891, 100, (1), 469—476. Ausz. diese Zeitschr. 23, 293.

aus dem unteren eocänen Flysch der Insel Rhodos untersucht und ihm, einer Glaukophanvarietät, den Namen Rhodisit gegeben.

Dieses Mineral hat Bukowsky<sup>1)</sup> in dreierlei Proben Foullon zur Untersuchung übergeben:

I. Schmutziggraue bis schwach bräunlichgraue Faseraggregate bis zu 4 cm mächtig, welche man ohne weiteres als »Bergholz« bezeichnen muß. Das Silicat ist vielfach mit Kalk in stengeliger und plattiger Form durchwachsen; dünne Kalkplatten treten auch selbständig auf.

II. Tief lavendelblaue, bis 2 cm mächtige schieferige Ausscheidungen. Sie bestehen aus dichtverwachsenen Fasern, die parallel der Hauptdimension der Einlagerung liegen. Sie sind vielfach wollig gekrümmt.

III. Ein leicht lavendelblaues Mineral. Es bildet parallelfaserige, seiden-glänzende Büschel, die bis 4 cm lang und bis 3 cm dick sind. Diese Büschel sind durch Kalk verkittet und bilden so eine Art Breccie, in der die Richtung der einzelnen Faserbündel eine regellose ist. Diese »Breccie« erreicht eine Mächtigkeit bis zu 4 cm. Nach einem kleinen Handstücke zu urteilen, enthält auch der diese Lagerstätte einschließende graue dichte Kalk noch auf einige Centimeter Tiefe einzelne kleine Partien des blauen Minerals.

Die Minerale I und II hat Foullon als »wasserhaltige Magnesiasilicate« beschrieben; sie werden im Abschnitte über die Verwitterung näher besprochen.

Das hell lavendelblaue Mineral III, dem Foullon den Namen Rhodisit gab, hat folgende Zusammensetzung:

$\text{CaCO}_3$  enthaltende Probe.

	a.	b <sup>2)</sup> .
$\text{SiO}_2$	42,00	54,78
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,56	0,73
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,69	15,25
$\text{FeO}$	6,07	7,60
$\text{MgO}$	8,92	11,47
$\text{CaO}$	13,65	0,78
$\text{Na}_2\text{O}$	4,95	6,46
$\text{K}_2\text{O}$	0,33	0,43
$\text{H}_2\text{O}$	1,96	(2,50)
	41,79	—
	<hr/> 99,96	<hr/> 100,00

<sup>1)</sup> Bukowsky, Sitzungsber. Wien. Akad. 1890, 98, 208—272.

<sup>2)</sup>  $\text{CaCO}_3$  ist abgezogen; der Rest auf 100 berechnet.

Probe ohne  $\text{CaCO}_3$ , ausgezogen mit kalter verdünnter Salzsäure.

	Gefunden:	In 100 Teilen:	Atomgew.:	Äquiv.:
$\text{SiO}_2$	55,06	55,03	0,9172	9,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,49	0,49	0,4015	4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	15,48	15,47		
$\text{FeO}$	7,40	7,39	0,4071	4,01
$\text{MgO}$	11,49	11,48		
$\text{CaO}$	0,98	0,98		
$\text{Na}_2\text{O}$	6,38	6,38	0,1124	4,11
$\text{K}_2\text{O}$	0,80	0,80		
$\text{H}_2\text{O}$	1,98	1,98	0,1100	4,08
	100,06	100,00		

Wie man aus der letzten Analyse ersehen kann, ist die Zusammensetzung des Minerals völlig identisch mit derjenigen des hier unter Nr. 4 aufgeführten Minerals. Dies könnte man nicht aus dem Ansehen der Minerale III von Foullon und des meinigen Nr. 4 folgern. Das Mineral von Foullon ist äußerlich eher dem unter Nr. 3 angeführten Minerale ähnlich; letzteres ist aber das Mineral Nr. 4 mit einem vorherrschenden Verwitterungsproducte (Talk). Als unveränderte Glaukophanvarietät, als Rhodusit, betrachte ich darum nicht den »Asbest«, d. h. das Mineral Nr. 4, dessen Analyse auch diejenige des Minerals III von Foullon sich nähert.

Nach Foullon »zeigen die Bündel (des Rhodusit) eine gerade Auslöschung, oder doch so kleine Abweichungen, daß man sie auf Beobachtungsfehler zurückführen kann. Die einzelnen feinen Nadelchen lassen aber eine Abweichung erkennen, die ungefähr  $40^\circ$  beträgt, was für Glaukophan stimmen würde. Ebenso ist das Mineral im Bunsenbrenner verhältnismäßig leicht zu einem schwarzen Email schmelzbar«. In Dünnschliffen hat Foullon auch den Pleochroismus des Glaukophans beobachtet; nur die violetten Farbentöne haben gefehlt.

In chemischer Hinsicht zählt Foullon den Rhodusit zu einer »complicierten Mischung normaler Silicate von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wenig),  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  (wenig) und  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ «.

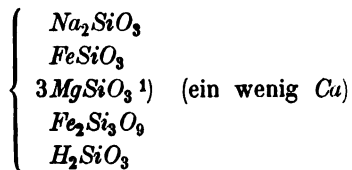
Weiter meint Foullon vom Rhodusit, er »wäre also eine Glaukophanvarietät, in der anstatt  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  die analoge Eisenverbindung  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  auftritt, ohne sie vollständig zu ersetzen und durch welche eine gewisse Beziehung zum Riebeckit hergestellt würde«.

Rosenbusch<sup>1)</sup> hält den Rhodusit für ein Al-armes Glied der Glaukophanreihe, das dem Eisengehalte nach dem Krossit und Krokydolith nahe stehe.

1) Rosenbusch, Physiographie I. Spec. Teil, 248.



Murgoči (loc. cit) drückt die chemische Zusammensetzung des Rhodusit durch die folgende Formel aus:



Vom chemischen Standpunkte aus hat man, wie es Murgoči tut, an den Rhodusit anzureihen den Abriachanit (Heddle<sup>2)</sup> und Jolly und Cameron<sup>3)</sup>); letzteren zählen Chester mit Cairns<sup>4)</sup> und Dana<sup>5)</sup> zum Krokydolith.

Der Abriachanit ist ein teils erdiges, teils faseriges blaues Mineral aus den Spalten in den Old Red-Conglomeraten, unter liegenden Schiefern und sie durchbrechendem Adergranit in Abriachan in Schottland.

Außerdem sieht Foullon ein Analogon des Rhodusit im Krokydolith von Delesse<sup>6)</sup>. Die Analyse dieses Minerals enthält allerdings kein  $Fe_2O_3$ , welches möglicherweise bei  $FeO$  mit seiner großen Procentzahl sich befindet.

Eine von Ch. Palache<sup>7)</sup> angegebene Analyse des Krossit steht den Analysen des Rhodusit und Abriachanit sehr nahe und könnte nach dem  $Al$ -Gehalte einem Zwischengliede zwischen den Alumoglaukophanen, d. h. den Glaukophanen im engeren Sinne und dem Ferriglaukophan oder Rhodusit angehören.

Die Tabelle auf S. 378 oben enthält die Analysen der soeben genannten Mineralien.

Hiermit scheint die chemische Seite der mit unserem Minerale identischen Bildungen erschöpft zu sein.

Den von Foullon für die eisenreiche Varietät des Glaukophan von der Insel Rhodos gewählten Namen übernehme ich für das Mineral vom Flusse Asskys.

### III.

Sich zur ausführlicheren chemischen Charakteristik des Rhodusit wendend, hat man vor allem den hohen Wassergehalt ins Auge zu fassen.

Die Erscheinung ist für Amphibole, speciell für Glaukamphibole, nicht

1) Bei dem Verfasser aus Versehen  $2MgSiO_3$ .

2) Heddle, Min. Soc. London 1879, 8, 64. Diese Zeitschr. 5, 720.

3) Jolly and Cameron, Quart. Journ. Geol. Soc. Lond. 1880, 86, 409. Diese Zeitschr. 7, 604.

4) Chester and Cairns, Am. Journ. 1887, 34, 409. Diese Zeitschr. 14, 302.

5) Dana, Min. 1892, 404.

6) Delesse, Compt. rendus 1857, 44, 766.

7) Palache, Bull. Dep. Geol. Univ. Californ. 1894, 1, 484. Diese Zeitschr. 26, 527.

	Abriachanit.			Krokydolith.	
	Heddle:	Heddle:	Jolly:	Delesse:	Krossit. Palache:
$SiO_2$	51,45	52,40	55,02	53,02	55,02
$Al_2O_3$	—	—	3,37	—	4,75
$Fe_2O_3$	14,92	9,34	19,03	— (?)	10,94
$FeO$	9,80	15,17	3,83	25,62 (?)	9,45
$MnO$	0,30	0,40	—	0,50	Spuren
$MgO$	10,80	10,50	12,95	10,14	9,30
$CaO$	1,12	1,18	2,53	1,10	2,38
$Na_2O$	6,52	7,11	1,74	5,69	7,62
$K_2O$	0,63	0,61	—	0,39	0,27
$H_2O$	4,77	2,97	1,45	2,52	—
Inclus.	? S	1,00 S	0,33 $P_2O_5$	0,17 $P_2O_5$ ; 0,51 Cl	—
	100,01	100,68	100,25	99,66	99,70

neu. Im Wasser sieht Berwerth<sup>1)</sup>, der mit Scharitzer einige Wasserbestimmungen angibt, einen Bestandteil des Amphibols.

H. Haefcke<sup>2)</sup> kommt zu denselben Resultaten, nachdem das von ihm untersuchte Material frisch und frei von Einschlüssen war; außerdem kann das Wasser — in seinen Analysen bis  $1\frac{1}{2}\%$  — nicht als hygroskopisches angesehen werden, da es größtenteils erst bei hoher Temperatur weggeht.

Nur unter Einschluß des Wassers in die Zusammensetzung des Rhodusit hat Foullon (loc. cit.) ihn als eine Mischung normaler Silicate auffassen können.

P. v. Groth<sup>3)</sup> weist darauf hin, daß fast alle Amphibole, sogar ganz frische, bei der Analyse solche Mengen Wasser geben, daß man in keinem Falle über dasselbe hinwegsehen kann; in einigen Fällen (Anthophyllit, Tremolit, Grammatit) erhält man die Metasilicatformel erst dann, wenn man  $H_2$  zu  $R''$  hinzurechnet. Dessenungeachtet führt Groth  $H_2$  nicht in die Formeln der Amphibole ein.

Zambonini<sup>4)</sup> gibt für den Glaukophan von Chateyrourx eine bedeutende Menge Wasser an und weist weiter auf den Wassergehalt der Glaukophane von Rocca Bianca und St. Marcel hin. Die mikroskopische Untersuchung der Glaukophane hat keine Spur einer Veränderung ergeben.

1) Berwerth, Über die Zusammensetzung der Amphibole. Sitzungsber. Wien. Akad. 1882, 85 (I), 153. Diese Zeitschr. 10, 406.

2) H. Haefcke, Über die chemische Constitution der Hornblende. Inaug.-Diss. Berlin 1890. Diese Zeitschr. 22, 309.

3) Groth, Tabell. Übersicht d. Min. 1898, 150.

4) Zambonini, Sul glaucofane di Chateyrourx. Rend. R. Acc. dei Lincei 1902, (5) 11, 4, 254. Diese Zeitschr. 40, 94.

5) Zambonini, Über die metamorphos. Gabbro der Rocca Bianca im Susatale. N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1906, 2, 121, 123.

Dadurch bestätigen sich die Resultate von Berwerth und Haefcke, die das Wasser des Glaukophan als ursprünglich, nicht als einem Zersetzungsproducte angehörend annehmen.

Zambonini weist außerdem auf den mehr oder minder constanten Procentgehalt an Wasser im Glaukophan hin.

Zermatt	2,54	(Berwerth)
Chateyrourx	2,87	(Zambonini)
Rocca Bianca	2,72	-
St. Marcel	2,44	-

Murgoči schreibt in seiner »Classification of the Amphiboles« den Hornblenden der Glaukophanreihe Formeln zu, in denen er Wasser mit  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  verbindet. Eine solche Metakieselsäure führt er bei Gastsdilit, einem einaxigen Glaukophan und beim Rhodisit auf, oder er schreibt  $\pm \text{H}_2\text{SiO}_3$  für Krokydolith und Glaukophan, damit andeutend, daß die letzten Mineralien die Metasäure entweder enthalten oder nicht.

Im Rhodisit Nr. 4 habe ich das Wasser für steigende Temperaturen zu bestimmen versucht und gefunden:

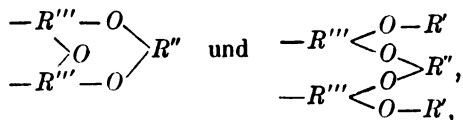
Lufttrockene Probe 0,8082 g.

		$^{\circ}$	Wirkungszeit in Stunden:	Verlust in g:	Wassergehalt in %:
Hygroskop. Wasser	Im Exsiccator	49 $^{\circ}$	24	0,0048	
	mit $\text{H}_2\text{SO}_4$	49 $^{\circ}$	48	0,0054	
	-	49 $^{\circ}$	120	0,0054	
	Im Luftbade	100 $^{\circ}$ —105 $^{\circ}$	10	0,0058	
	-	100 $^{\circ}$ —105 $^{\circ}$	8	0,0058	0,717
Constitutions- wasser	Im Luftbade	150 $^{\circ}$ —155 $^{\circ}$	8	0,0006	
	-	200 $^{\circ}$ —210 $^{\circ}$	8	0,0017	
	-	300 $^{\circ}$ —307 $^{\circ}$	10	0,0035	
	-	340 $^{\circ}$ —350 $^{\circ}$	9	0,0041	
	-	340 $^{\circ}$ —350 $^{\circ}$	10	0,0043	0,536
	Im Bunsenbrenner Dunkelrotglut	—	—	—	2,246

Bis 350 $^{\circ}$  C. war am Mineralpulver keine Veränderung wahrzunehmen. Höhere Temperaturen konnte ich nicht mehr messen. Bei beginnender Rotglut färbte sich das Mineral bald braun; die Erhitzung geschah mit einem Bunsenbrenner.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das Wasser im Rhodisit nicht allein hygroskopisches, sondern zum Teil auch Constitutionswasser ist. Dieses bestätigt die Auffassung von Berwerth, Zambonini u. a. Daß viele frische Amphibole, speciell Glaukophan und Rhodisit, in ihrer Constitution Wasser enthalten, scheint endgültig bewiesen zu sein.





vorgenommen, so daß im Resultate  $SiO_2 : RO \approx 1:1$  wird, wobei  $RO = FeO, MnO, MgO, CuO, Na_2O, K_2O$  und  $H_2O$  sein kann.

Obgleich die Berechnungen von Penfield und Stanley nicht überzeugend genug scheinen, um die Menge des in verschiedenem Zustande vorhandenen Wassers im Amphibol jedesmal sicher zu ermitteln, so harmonisieren sie doch mit den Analysen von Stanley, die alle auf diese Weise die Metasilicatformel  $nR''SiO_3$  ergeben.

Beim Rhodusit läßt sich bei Verwendung beliebiger Radicale die Theorie nicht verwerten:  $R_2O_3$  kann nicht mit  $(OH)$  in die Form eines ein- oder zweiwertigen Radicales gebracht werden, da in diesem Falle ein Teil von  $SiO_2$  ungesättigt bleiben würde.

Hieraus folgt, daß die Zusammensetzung des Rhodusit nicht der Formel  $nR''SiO_3$  entspricht und daß ein ringförmiger Aufbau nicht wahrscheinlich ist.

Der Theorie von Penfield und Stanley entspricht es, wenn im Rhodusit  $H_2$  nur zum Teil durch metallische Elemente ersetzt ist; das Wasser kann als basisches Oxyd, isomorph mit  $FeO, MgO$  usw. aufgefaßt werden.

Der Rhodusit ist kein Metasilicat, seine Zusammensetzung entspricht aber auch nicht der Formel  $RSiO_3 + Al_2O_3$  oder  $RSiO_3 + Fe_2O_3$  von Rammelsberg<sup>1)</sup>.

Was die Theorie von G. Tschermak<sup>2)</sup> betrifft, so würde sie gut zum Rhodusit passen, wenn man  $H_2SiO_3$ , den Rest von den Silicaten  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  und  $CaMg_3Si_4O_{12}$  nicht mit einbegreifen würde.

Tschermaks Silicat  $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ , auch von Vernadsky<sup>3)</sup> angenommen, gibt Aufschluß über die Glaukophanstructur, ebenso ein Ferrisilicat über die Rhodusitstructur. Nach dieser herrschenden Meinung hinsichtlich der Zusammensetzung der Amphibole bilden die ganze Gruppe die isomorphen Mischungen zweier oder mehrerer Alumo- oder Ferrisilicatkerne einerseits und von Metasilicatkernen andererseits.

Der Rhodusit ist hiernach eine isomorphe Mischung des Ferrisilicates  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  und des Metasilicates  $5(Mg, Fe, H_2, Ca, Mn)SiO_3$  oder  $4(Mg, Fe, Ca, Mn)SiO_3 + H_2SiO_3$ .

Die Molekülgröße des Rhodusit bleibt natürlich unbekannt.

1) Rammelsberg, Mineralchemie.

2) Tschermak, Über Pyroxen und Amphibol. Min. Mitt. 1871, 17—46.

3) W. Vernadsky, Zur Theorie der Silicate. Diese Zeitschr. 1891, 84, 50, 54.

Wenn wir mit Tschermak<sup>1)</sup> und Mendelejew<sup>2)</sup> (Dolomit) die isomorphen Mischungen als mikroskopisch fein verwachsene Schichtkrystalle ansehen, dann können wir annehmen, daß unter günstigen Bedingungen Lösungsmittel einige von den silicataufbauenden Kernen stärker angreifen und schneller lösen als die anderen.

Auf Grund einer solchen Vorstellung der Amphibole als isomorphe Mischungen habe ich die partielle Auflösung des Rhodusits untersucht und benutzte dazu eine Methode, wie sie von Prof. Zemjatschensky im Mineralogischen Laboratorium der Universität St. Petersburg oft, hauptsächlich bei Bodenuntersuchungen, angewandt wird.

Die Methode besteht in der Wirkung 10 procentiger *HCl* auf das Mineralpulver auf dem Wasserbade, wobei das Gefäß bedeckt bleibt, um eine Konzentrationsänderung der Säure durch Verdampfen von Wasser zu verhindern. Die Wirkungsdauer der Säure ist gewöhnlich 10 Stunden. Von der Säure nimmt man 100 g auf 1 g Mineralpulver.

Jeder unserer Rhodusite wurde zwei wiederholten Auszügen unterworfen. Das Pulver wurde nach der Säurewirkung, um die frei gewordene Kieselsäure zu entfernen, mit Pottasche bearbeitet. Vom gut gewaschenen und auf dem Filter getrockneten Mineral behandelte ich eine Probe auf demselben Wege. In den *HCl*-Filtraten habe ich alle in der Bauschanalyse gefundenen Oxyde bestimmt. Die Kieselsäure wurde aus den Pottaschelösungen gefällt. Den nicht gelösten Rest analysierte ich in der gewöhnlichen Weise. Zu den Auszügen wurde ein Teil desselben Pulvers, das zur Bauschanalyse diente, genommen.

Unten folgen die Analysen der Auszüge und des Restes aller drei Mineralien in Procenten, zum Vergleiche stehen auch die schon besprochenen Analysen dabei.

	Rhodusit Nr. 1.			
	I. Auszug:	II. Auszug:	Rest:	Bauschanalyse:
<i>SiO<sub>2</sub></i>	16,81	13,98	54,98	54,01
<i>TiO<sub>2</sub></i>	—	—	Spuren	Spuren
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	} 4,99	} 4,21	0,24	0,23
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>			15,54	15,70
<i>FeO</i>	2,90	2,47	9,44	9,42
<i>MnO</i>	—	—	0,12	0,14
<i>CaO</i>	0,42	0,34	1,43	1,52
<i>MgO</i>	3,00	2,49	10,28	10,01
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	1,86	1,62	5,77	6,22
<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,11	0,09	0,24	0,35
<i>H<sub>2</sub>O</i>	— ?	— ?	2,13	2,25
			100,16	99,85

1) Tschermak, Mineralogie 1905, 123.

2) Mendelejew, Chemie 1906, 248 (russisch).

## Äquivalente:

$RO_2$	8,98	8,86	9,24	9,02
$R_2O_3$	1	1	1	1
$RO$	3,94	3,91	4,17	4,08
$R_2O$	1	1	0,96	1,03
$H_2O$	—	—	1,19	1,24

## Rhodisit Nr. 2.

	I. Auszug:	II. Auszug:	Rest:	Bauschanalyse:
$SiO_2$	13,25	12,59	54,51	54,38
$TiO_2$	—	Spuren	Spuren	Spuren
$Al_2O_3$	} 6,37	} 3,82	0,21	0,28
$Fe_2O_3$			14,97	15,12
$FeO$			9,23	9,21
$MnO$	—	0,04	0,10	0,11
$CaO$	0,33	0,32	1,25	1,23
$MgO$	2,49	2,26	10,67	10,54
$Na_2O$	— ?	1,43	6,32	6,86
$K_2O$	— ?	0,09	0,21	0,31
$H_2O$	— ?	— ?	2,03	2,16
			99,50	100,20

## Äquivalente:

$RO_2$	—	8,8	9,49	9,32
$R_2O_3$	—	1	1	1
$RO$	—	3,65	4,37	4,28
$R_2O$	—	1	1,09	1,17
		$H_2O$	1,18	1,23

## Rhodisit Nr. 3.

	I. Auszug:	II. Auszug:	Rest:	Bauschanalyse:
$SiO_2$	12,33	11,30	55,20	55,06
$TiO_2$	Spuren	—	Spuren	Spuren
$Al_2O_3$	} 3,66	} 3,38	11,47	0,18
$Fe_2O_3$				14,54
$FeO$	1,34	1,53	7,33	7,16
$MnO$	—	—	—	0,09
$CaO$	0,31	0,31	1,15	1,17
$MgO$	2,54	2,29	12,54	12,30
$Na_2O$	1,39	1,26	5,51	6,52
$K_2O$	0,05	0,07	0,19	0,23
$H_2O$	— ?	— ?	3,31	2,44
			99,70	99,69

## Äquivalente:

$RO_2$	8,97	8,93	10,18	9,9
$R_2O_3$	1	1	1	1
$RO$	3,82	3,98	4,82	4,63
$R_2O$	1	1	1,02	1,16
		$H_2O$	2,03	1,46

In den Auszügen ist der Eisenoxydulgehalt auf folgende Weise erhalten worden. Die allgemeinen und Restanalysen zeigen, daß  $R_2O_3$  und Alkalien constant im Verhältnisse 1:1 auftreten und nach der Säurewirkung in demselben Verhältnisse auch bleiben. Folglich kann man aus dem Alkali-procente die dem Verhältnisse 1:1 entsprechende Menge  $R_2O_3$  berechnen und den Rest vom gesamten  $R_2O_3$  als Oxydul berechnen. Das auf diese Art berechnete Eisenoxydul ist natürlich zweifelhaft und für irgend welche Schlüsse nicht genügend sicher.

Der Wassergehalt ist auch nicht sicher und genau genug bestimmt; die wahre Menge desselben wäre im Rhodusit nur nach der Menge der ungesättigten Kieselsäure zu ermitteln. Ob das Wasser, mit  $SiO_2$  verbunden, als ein selbständiger Kern auftritt, oder ob die angenommene Metasäure zum Kerne  $4RSiO_3$  gehört, ist vorläufig nicht bewiesen; am wenigsten wahrscheinlich ist die Metasäure an Tschermaks Silicat  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  anzuknüpfen. Ich nehme an, der Metakieselsäurekern bestehe aus  $5RSiO_3$ , wobei  $R = Mg, Fe, H_2, Cu, Mn$  sei.

Was  $MgO$  im Rhodusit anbetrifft, so hat es nach den Analysen einen ganz bestimmten Charakter: die ungelösten Reste sind im Vergleiche mit den Rhodusiten an  $MgO$  reicher, während die Auszüge selbst daran ärmer sind.

Es ist  $MgO$

	im Reste:	im Rhodusit:
Nr. 1	10,28	10,01
Nr. 2	10,67	10,54
Nr. 3	12,54	12,30

		In den Auszügen:	Bei proportioneller Auflösung der Oxyde wäre ungefähr:
Nr. 1	I. Auszug	3,004	3,116
	II. -	2,487	2,613
Nr. 2	I. -	2,485	2,546
	II. -	2,264	2,439
Nr. 3	I. -	2,536	2,775
	II. -	2,288	2,524

Auch  $SiO_2$  reichert sich stets in den ungelöst bleibenden Resten an. Im Reste Nr. 1 muß ein Fehler eingeschlichen sein.

Daß  $SiO_2$  und  $RO$  im Vergleiche mit  $R_2O_3$  und  $Na_2O$  (das zeigen auch die Atomäquivalente) weniger stark gelöst werden, führt zum Schlusse, daß



der Metasilicat kern im Rhodusit beim Behandeln mit Salzsäure im ungelösten Reste und damit das Magnesiasilicat sich gegenüber dem natronhaltigen Ferrisilicate anreichert.

Es wäre noch zu bemerken, daß die zweiten Auszüge in allen drei Fällen aus dem Rhodusit kleinere Mengen Oxyde in die Lösung bringen, als die ersten; dieses könnte seine Erklärung darin haben, daß das entstehende weiße Mineral — dasselbe, welches die Verwitterung des Rhodusit begleitet — in dünner Haut die Teilchen des Mineralen bedeckt und seine Zersetzung verzögert.

Bei der Einwirkung der Salzsäure zerfällt also der Rhodusit in die Constitutionskerne; der  $F'''$ -kern geht gänzlich in Lösung und der  $F''$ -kern scheidet eine geringe Menge eines wasserhaltigen Magnesiasilicates aus. In dem folgenden Abschnitte wird dieses Magnesiasilicat als Talk ermittelt.

Der Unterschied zwischen der natürlichen Verwitterung des Rhodusit gegenüber der Wirkung der Salzsäure besteht in der Entstehung verschiedener Mengen Talk und ist bedingt durch die verschiedene Schnelligkeit der Wirkung.

#### IV.

Im Abschnitte I ist angegeben, daß wir an allen behandelten Rhodusiten ihre Verwitterungsproducte vorfinden können: Eisenhydroxyd, Manganoit, neben kohlen saurem Kalke in Übereinstimmung mit der mikrochemischen Reaction auch ein wenig  $MgCO_3$  und ein weißes Mineral.

Letzteres findet sich an der Oberfläche von Nr. 1 als eine graublaue bis bräunliche, erdige Substanz und an den Faserenden von Nr. 2 als weißer Anflug, der auf einige Tiefe zwischen die Fasern eingedrungen ist. Auf Nr. 3 bildet es keine hinlänglichen Ansammlungen, so daß es mit dem Auge nicht zu unterscheiden ist.

Der Dünnschliff von dem verwitterten Ende der Rhodusitfasern Nr. 2 (genügend dünne Schliffe sind nicht erhalten worden) zeigt unter dem Mikroskope zwischen den dunklen, wenig durchsichtigen Rhodusitflecken weiße Anhäufungen kleiner gitterartig geordneter Schüppchen mit der Lichtbrechung des Canadabalsams. Bei bestimmter Orientierung der Schuppen oder größerer Dicke der Präparate kann man eine Interferenzfarbe wahrnehmen. Die Schuppen haben gerade Auslöschung, positive (+) Hauptzone und besitzen keinen Pleochroismus.

Die Faserbündel Nr. 3 zeigen in den Schliffen parallel den Fasern, daß die Schuppen mit ihrer langen Axe sich den Fasern parallel anordnen und die letzteren stellenweise mit einer dünnen weißen Schicht überziehen.

Das weiße, fettig sich anfühlende und seidenschillernde Mineral ist ohne Zweifel eine Talksubstanz. Ein Dünnschliff von wirklichem Talk wiederholte das beobachtete Bild. Um sicher zu sein, habe ich ein Stückchen des

Minerals, bedeckt mit dem weißen Anfluge, in leicht verdünnter Schwefelsäure anzulösen versucht und deswegen zwei Stunden gekocht.

Während die Schwefelsäure eine auflösende Wirkung am blauen Minerale ausübt und die Lösung sich durch den Eisengehalt färbt, ist an der weißen Substanz keine Wirkung zu bemerken.

Ferner wurde das Pulver von den weißen Faserspitzen entfernt und mit kochender Salzsäure (spec. Gew. 1,09) vier Stunden lang bearbeitet. Im Filtrate habe ich 1,63 % *MgO* bestimmt, im Reste aber 16,27 %. Es spricht dies wiederum für Talk, der fast unlöslich ist.

Die Auszüge im Abschnitte III ermöglichen eine Vorstellung über den Charakter der rhodusitbildenden Kerne, und über die Umwandlung des Rhodusit in Talk.

Die Bauschanalysen von Nr. 4 bis Nr. 3 zeigen, daß hier ein Übergang von dem durch Verwitterung nicht betroffenen Rhodusit zu einem Minerale, das schon bis 2 % Talk enthält, vorliegt.

Wir verfügen außerdem über Analysen solcher Mischungen des Rhodusits mit seinen Verwitterungsproducten, in denen der Rhodusit ungefähr die Hälfte ausmacht, bis zu solchen Zusammensetzungen, die nur seine Zerfallsproducte enthalten, — das sind die Analysen I und II von Foullon und meine Analyse der erdigen Substanz auf der Oberfläche des Rhodusit Nr. 4.

Die soeben bezeichneten Analysen der »wasserhaltigen Magnesiasilicate« und der erdigen Substanz sind aus der Tabelle zu ersehen.

	Foullon.				Isküll.		
	I.		II.				
	a.	b.	a.	b.			
	Obere Seite:	Unt. Seite:	Ob. Seite:	Unt. Seite:			
<i>SiO<sub>2</sub></i>	59,41	57,07	59,90	58,85	55,42	57,19	43,85
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,22	0,69		0,35	0,07	0,34	
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	9,47	15,23	15,02	9,32	3,36	4,85	20,29
<i>FeO</i>	5,92			5,62	4,17		
<i>MnO</i>	—	—	—	—	—	—	0,93
<i>MgO</i>	17,40	19,84	?	17,07	23,75	24,07	9,28
<i>CuO</i>	0,33	?	?	0,38	4,36	2,85	9,64
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	3,67	—	?	3,63	—	—	?
<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,14	—	?	0,24	—	—	
<i>H<sub>2</sub>O</i>	4,14	4,32	?	4,79	8,74	9,47	8,72
<i>CO<sub>2</sub></i>	—	—	—	—	3,60	2,05	7,10
	100,70		100,22		100,44	100,79	99,79

Foullon schreibt die Schwankungen in den Analysen verschiedener Teile eines und desselben Handstückes verschiedener Zusammensetzung zu. Die Schwankungen scheinen wohl (vergleiche Analysen Nr. 4 und Nr. 3)

ihre Ursache in der isomorphen Vertretbarkeit des zweiwertigen  $Fe$  durch  $Mg$  zu haben; was aber die in der Tabelle angeführten Analysen betrifft, so scheinen die Schwankungen eher durch die verschieden starke Verwitterung der Handstücke bedingt zu sein, wobei noch die Verwitterungsproducte mehr oder weniger stark fortgeführt sein können.

Die Analysen II von Foullon entsprechen vielleicht einer Mischung, die noch die Hälfte des ursprünglichen Rhodisit enthält, während die andere zerfallen ist, wobei nur noch das Wassermagnesiumsilicat und ein wenig Eisenhydroxyd zurückgeblieben ist.

Die Analysen I von Foullon würden zu einem Gemische von Kalkcarbonat, Eisenhydroxyd,  $SiO_2$  und wasserhaltigem Magnesiumsilicat (Talk), bis 1,17%  $FeO$  enthaltend, gehören.

Bei dieser versuchten Erklärung der Analysen von Foullon bleibt der Überschuß an Wasser unaufgeklärt.

Meine Analyse weist auf eine kleine Menge von Rhodisit in der Mischung hin (Alkalien sind zwar nicht angeführt, aber sie waren in geringer Menge vorhanden); der übrige größere Teil besteht aus Eisenhydroxyd, Talk,  $CaCO_3$ , einer  $Mn$ -Verbindung,  $MgCO_3$  (mikrochemisch im Carbonate nachgewiesen). Die letzte Verbindung kann aus Rhodisit entstanden sein, aber auch dem Mergel selbst angehören.

In der letzten Analyse verteilt sich das Wasser befriedigend zwischen:

	9,2% $MgO$ (Talk)	1,4 $H_2O$ ,
ungefähr	20% $Fe_2O_3$ (Limonit)	6,85 $H_2O$ ,

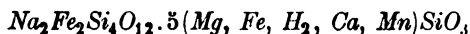
sowie  $Mn$ -Hydroxyd und Rhodisit.

## V.

An die wenig zahlreichen, so weit mir bekannt, Vorkommnisse des Rhodisit (den Abriachanit eingerechnet) schließt sich ein neues am Flusse Asskys im Bergbezirk Minussinsk in Sibirien.

Die Stellung des Rhodisit in der Reihe der Glaukamphibole wird klar, wenn man seine Analysen mit denjenigen einer ganzen Serie von Glaukophanen von Zambonini, F. Liversidge, Blasdale u. a., der Krossite und Krokydolithe vergleicht.

Die allmähliche Zunahme an  $Fe_2O_3$  auf Kosten des sich verkleinernden  $Al_2O_3$ -Procentes verweist den Rhodisit auf das eisenhaltige Ende der Glaukophanreihe, mit anderen Worten, der Rhodisit ist ein fast  $Al_2O_3$ -freier Ferriglaukophan. Seine chemische Zusammensetzung kann durch die Formel



ausgedrückt werden.

Das interessant zusammengesetzte Mineral wiederholt teils die Charakteristik des Glaukophan, teils aber zeigt es Besonderheiten, nämlich: spec.

Gewicht, Härte, optische Orientierung usw. Die Verschiedenheit ist wohl durch die fast völlige Abwesenheit von  $Al_2O_3$  veranlaßt.

Der Rhodisit enthält Constitutionswasser, welches nicht als Hydroxyd der Radicale von Penfield und Stanley gelten kann; seine Bindung entspricht vielmehr der von metallischen Elementen.

Ob das Wasser mit  $SiO_2$  einen selbständigen Metakieselsäurekern bildet oder ob es als  $H_2SiO_3$  nur ein Teil des Kernes  $4RSiO_3$  ist, ist nicht zu entscheiden. Die erhaltenen Resultate hindern jedenfalls nicht,  $H_2SiO_3$  in den Metasilicat-kern einzuführen.

Stellen wir uns den Rhodisit als eine isomorphe Mischung zweier Silicate vor, so ergibt sich hinsichtlich der verschiedenen Löslichkeit der ihn zusammensetzenden Kerne: die Salzsäure greift  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  stärker als  $5(Mg, Fe, H_2, Ca, Mn)SiO_3$  an; die letzte Verbindung scheidet  $FeO$  aus und geht teilweise in Talk über.

Die Natur veranlaßt dieselbe Verwitterung des Rhodisit, die wir bei den Auszügen gesehen haben und gibt unter den Zerfallsproducten ebenso Talk.

Die Versuche über Löslichkeit in Salzsäure sollen auch auf andere Hornblendens ausge dehnt werden.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Zem-jatschensky meinen verbindlichsten Dank für seine Ratschläge, die mir während der Arbeit oft von großem Nutzen waren, auszudrücken.

Vorliegende Abhandlung war schon niedergeschrieben, als im Centralblatt für Mineralogie (1907, 425—428) eine Notiz des Herrn P. Tscherswinsky über den »Krokydolith aus dem Bezirke Minussinsk in Sibirien« erschien. Der Verfasser beschreibt in seiner Mitteilung ein Mineral »aus Mergel am Flusse Asskys, 20 Werst von der Mündung«.

Wenn man die Charakteristik des Krokydolith von Tscherswinsky mit dem, was ich als Rhodisit bestimmt habe, gegenüberstellt, so findet man, daß das von Tscherswinsky untersuchte Mineral in vielem dem Rhodisit gleicht. In der Tat stimmen fast überein: spec. Gewicht, Lichtbrechung, Doppelbrechung, Charakter der Hauptzone, Pleochroismus, Auslöschung, das Verhalten vor dem Lötrohre; in den Dünnschliffen erwähnt H. Tscherswinsky Partien dünnfaseriger sericitähnlicher Aggregate, bei mir: Talk.

H. Tscherswinsky fügt noch einige Kennzeichen an, die ich am Rhodisit nicht vorfinde, nämlich positiven Charakter der Doppelbrechung, kleinen Winkel der optischen Axen, Axenebene in der Verticalzone und die Abwesenheit der Bisectrixdispersion.

Die Gleichheit aller Eigenschaften, bis zur fast gemeinsamen Etikette, würden keinen Zweifel lassen, daß H. Tscherswinsky und ich ein und dasselbe Mineral untersucht haben, wenn die Analyse des H. Tscherswinsky

$SiO_2$	53,90
$TiO_2$	Spuren
$Al_2O_3$	—
$Fe_2O_3$	16,89
$FeO$	7,92
$Mn_2O_3$	—
$MnO$	—
$CaO$	0,44
$MgO$	1,12
$H_2O$ (Glühverlust)	0,96
$Na_2O (+ K_2O)$	18,77
aus der Differenz	<hr/> 100,00

mit den meinigen im Einklange stände. Das ist aber nur zum Teil der Fall. Einige Bestimmungen sind mehr oder minder gleich und scheinen meine Vermutung zu stützen, allein wir sind verschiedener Meinung über den Magnesia- und Alkaliengehalt in unseren Mineralien, und dieser Unterschied führt H. Tscherwinsky zum Krokydolith, mich aber, auf Grund einer Anzahl von Analysen, zum Rhodisit.

Mineralogisches Laboratorium der Kais. Universität  
St. Petersburg, September 1907.

---

## XXVII. Die Messung der Kantenwinkel mittels eines Verticalilluminators am Reflexionsgoniometer.

Von

Gotthard Smolař in Jičín (Böhmen).

(Mit 2 Textfiguren.)

Fig. 4.

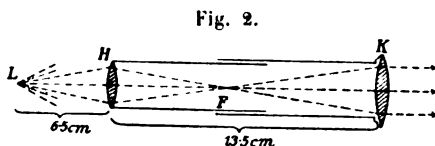


Bei den Arbeiten über die Zwillinge kommt bei der Bestimmung der gegenseitigen Lage der zusammengewachsenen Krystalle oft die Aufgabe vor, die Kantenwinkel, d. h. die ebenen Winkel, welche die Zwillingskanten mit den benachbarten Krystallkanten bilden, zu messen. Ähnliche Aufgaben kommen beim Studium der Ätzfiguren vor. Die Methoden dieser Messung werden in P. Groths »Physikalischer Krystallographie«, 4. Aufl. 1905, S. 640 und 779 angegeben, und darauf mich stützend ließ ich mir bei der Firma R. Fuess in Steglitz (bei Berlin) nach meinen Angaben zum Reflexionsgoniometer IVa einen Verticalilluminator mit einem

schwach vergrößernden Mikroskope *M* (Fig. 4) verfertigen. Dieses läßt sich mittels des Stativs *m* mit einer Schraube auf dem Collimator abnehmbar

befestigen, durch Zahn und Trieb in verticaler Richtung bewegen und ist unter dem Oculare mit einem Fadenkreuze versehen. An dem Stative *m* ist die Gaußsche durchsichtige Spiegelglasplatte *a*, welche mit den Axen des Collimators und des verticalen Mikroskopes den Winkel  $45^\circ$  bildet, unter dem Objective unbeweglich befestigt. Entfernt man von dem Collimator den Webskyschen Spalt *S*, so werden die aus dem Collimator austretenden Lichtstrahlen durch die Spiegelglasplatte *a* in verticaler Richtung nach unten in vorzüglicher Stärke reflectiert, so daß eine auf das Tischchen des Reflexionsgoniometers horizontal gelegene Krystallfläche von oben senkrecht beleuchtet wird. Beobachtet man nun diese Fläche von oben mit dem verticalen Mikroskope, dreht man den Krystall um die verticale Axe des Goniometers um  $360^\circ$  und ist der Reflex in jeder Stellung fortwährend gleich intensiv, so erkennt man, daß die Fläche in senkrechter Richtung beobachtet wird. In diese horizontale Lage wird die Krystallfläche mit der Centrier- und Justiervorrichtung des Reflexionsgoniometers gebracht. Dann stellt man eine der den Winkel begrenzenden Kanten so, daß sie mit einem der Fäden des Kreuzes zusammenfällt, und die Lage wird durch das Ablesen des Nonius bestimmt. Dann dreht man den Krystall um die verticale Axe des Goniometers mit dessen horizontalem Teilkreise, bis die andere Kante mit demselben Faden des unbeweglichen Kreuzes zusammenfällt, und man liest die zweite Stellung auf dem Nonius ab. Daraus wird der Kantenwinkel berechnet.

Bei dieser Vorrichtung bleibt noch ein Anstand, der sich leicht beseitigen läßt: Nimmt man den Webskyschen Spalt *S* von dem Collimator weg, so wird die Lichtquelle aus dem Focus der Collimatorlinse etwa um 5 cm entfernt, so daß die aus dem Collimator austretenden Lichtstrahlen convergent sind. Diesem Übel kann man auf verschiedene Weise abhelfen, am besten dadurch, daß man ein Hilfsrohr in den Collimator teilweise schiebt. Dasselbe ist mit einer stark brechenden, biconvexen Linse *H* (Fig. 2) versehen, welche die aus der Lichtquelle *L* kommenden Strahlen in den Focus *F* der Collimatorlinse *K* zusammenbringt, so daß die aus dem Collimator austretenden Lichtstrahlen annähernd parallel verlaufen. Der Vorzug dieser Vorrichtung besteht auch darin, daß die Lichtquelle von dem Mikroskope entfernt wird, so daß die Lampenhitze den Beobachter nicht belästigt. Daß sich die Lichtstrahlen in dem Focus der Collimatorlinse durchschneiden, das läßt sich durch die Beobachtung des reellen Bildes der Flamme hinter der Linse *K* erkennen. Sind die austretenden Strahlen vielleicht convergent, so hilft man durch eine weitere Hineinschiebung der Hilfsröhre in den Collimator.



Die ganze Einrichtung bei der Firma R. Fuess in Steglitz kostet:

1) Verticalilluminator mit Stativ und Triebbewegung	60 Mk.
2) Ocular Nr. 3 mit Fadenkreuz	9 -
3) Objectiv Nr. 0	14 -
4) Hilfsrohr mit Beleuchtungslinse	7 -

Summe 90 Mk.

Dadurch ist die Benutzung des Reflexionsgoniometers wesentlich erweitert.

Die bisherigen Methoden der Kantenwinkelmessung<sup>1)</sup> bedurften zu verschiedenen Zwecken einer Vervollkommnung, was durch die beschriebene Combination des Verticalilluminators mit dem Reflexionsgoniometer geschah.

---

<sup>1)</sup> Brögger, diese Zeitschr. **9**, 225—228. — G. Wulff, ebenda **18**, 277—279.  
— E. v. Fedorow, ebenda **22**, 242. — A. Hamberg, ebenda **42**, 43—45.



## XXVIII. Über Kalomel.

Von

V. Goldschmidt und B. Mauritz in Heidelberg.

(Hierzu Tafel VII und VIII.)

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildeten Kalomelkrystalle von Terlingua (Texas) und von Avala (Serbien) aus der Sammlung von G. Seligmann in Coblenz. Wir sind dem Besitzer für Überlassung dieser ausgezeichneten Krystalle zur Untersuchung zu großem Danke verpflichtet.

Die Literatur über Formen des Kalomel ist nicht sehr reich. Die wichtigsten Angaben finden sich in folgenden Publicationen:

- Brooke, Annal. Phil. 1823, (2) 6, 285.
- Mohs, Grundriß 1824, 2, 174.
- Mohs-Haidinger, Mineralogy 1825, 2, 156.
- Hartmann, Handwörterb. 1828, 408.
- Lévy, Description 1837, 2, 387.
- Mohs-Zippe, Min. 1839, 2, 159.
- Hausmann, Handb. Min. 1847, 2 (2), 1469.
- Miller (Phillips), Mineralogy 1852, 617.
- Schabus, Wien. Sitzber. 1852, 9, 389.
- Hessenberg, Senckenb. Abh. 1854, 1, 24. (Ref. Sénarmont, Ann. Min. 1855, (5) 8, 494.)
- Schrauf, Atlas 1873, Taf. 40.
- J. D. Dana, System 1873, 111.
- Websky, Berlin. Monatsber. 1877, 461.
- Traube, diese Zeitschr. 1888, 14, 571.
- Vrba, ebenda 1889, 15, 455.
- Goldschmidt, Index 1890, 2, 221.
- E. S. Dana, System 1892, 153.
- Moses, diese Zeitschr. 1904, 39, 12.

Die bisher beschriebenen **Combinations** sind die folgenden:

Brooke, Ann. Phil. 1823, (2) 6, 285:

$$PMca \text{ (Brooke)} = cAer \text{ (Gdt.) (künstl.)}$$

Mohs, Min. 1824, 2, 175 = Mohs-Zippe 1839, 2, 159:

$$P[P + \infty] \text{ (Mohs)} = rA \text{ (Gdt.)},$$

$$P - 1 \cdot P \cdot P + \infty \cdot [P + \infty] \text{ (Mohs)} = ermA \text{ (Gdt.)}.$$

Mohs-Haidinger, Min. 1825, 2, 156 = Hartmann, Handb. 1828, 408:

$$P \cdot [P + \infty] = c^2d \text{ (Mohs-Haid.)} = rA \text{ (Gdt.)},$$

ohne Fundort.

$$P + \infty \cdot [P + \infty] \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} P - 3 \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} P - 2 = Mdac - - = mA\alpha\alpha \text{ (Gdt.)},$$

ohne Fundort.

Lévy, Descript. 1837, 2, 387:

$$mg^1b^1 \text{ (Lévy)} = Ame \text{ (Gdt.)}, \text{ Moschellandsberg (Pfalz),}$$

$$pmb^1b^3(a^2) - = cAex - \text{ Almaden (Spanien).}$$

Hausmann, Handb. Min. 1847, 2 (2), 1469:

$$P.B.E \text{ (Hausm.)} = \alpha Am \text{ (Gdt.)}, \text{ ohne Fundort,}$$

$$P.B.E.D.EA\frac{1}{2} - = \alpha Am\alpha r - - -$$

Miller, Min. 1852, 617:

$$ra \text{ (Mill.)} = rA \text{ (Gdt.)}, \text{ ohne Fundort,}$$

$$rma - = rmA - - -$$

$$rea - = reA - - -$$

$$erca - = ercA - - -$$

$$rszma - = r\alpha zmA - - -$$

Schabus, Wien. Sitzb. 1852, 9, 389:

$$pM \text{ (Schab.)} = rA \text{ (Gdt.)}, \text{ Altwasser (Ungarn), künstlich,}$$

$$pMo - = rAc - - -$$

$$pMN - = rAm -$$

$$[pMoq] - = rAce - \text{ nach Brooke, künstl. (siehe oben),}$$

$$\text{Zwillinge nach } q = e -$$

Hessenberg, Senckenb. Abh. 1854, 1, 24:

$$bmegsailnvr \text{ (Hessenb.)} = cA?yesairnvq \text{ (Gdt.)}, \text{ Moschel-landsberg.}$$

$\mu$  (Gdt. Wink.-Tab.) =  $m$  (Hessenberg) ist dem Symbol nach =  $7\infty$  unserer Aufstellung. Die Form ist sonst von keinem Autor gefunden. Hessenberg fand sie als große Fläche, von der nur genäherte Messung möglich war. Er gibt dafür nur einen gemessenen Winkel:

$$ma \text{ (Hsb.)} = \mu\alpha \text{ (Gdt. W.-T.)} = 64^\circ 10' \text{ ca.}$$

Zweifellos liegt hier das Prisma  $A = 0\infty$  vor, das bei Kalomel selten fehlt und oft uneben ist. Die Rechnung erfordert:

$$A\alpha \text{ (Gdt. W.-T.)} = 63^{\circ} 34'.$$

Die Form  $\mu = 7\infty$  ist aus der Reihe der sicheren zu entfernen.

Schrauf, Atlas 1873, Taf. 40:

<i>Aemyaiyrop</i>	(Schrauf = Gdt.),	Moschellandsberg,
<i>Aaropp</i>	-	-
<i>Ayaropp</i>	-	-
<i>cixroql</i>	-	-
<i>[eμ?ycsaïrvn]</i>	-	- (nach Hessenberg),
<i>Aceaiπρσfvφn</i>	-	-
<i>Aynπv</i>	-	- (Zwilling nach e).

Die neuen Formen  $xy\phi F\sigma$  sind unsicher. Sie stehen hier ohne nähere Angabe. Die bezügliche Publication Schrauf's (Min. Beob. VII) ist nie erschienen.

Websky, Berlin. Monatsb. 1877, 461. Taf.

<i>Aeyaq</i>	(Websky)	=	<i>Aeyaq</i>	(Gdt.)	El Doctor (Mexico).
<i>Aeymria</i>	-	=	<i>Aeymria</i>	-	-
<i>Aseycmpriaxq</i>	$[q_1 q_2] \psi \psi_1 [\psi_2 \psi_3]$	=	<i>Aseycmpria</i>	$\xi ? q \psi n B$ .	
					El Doctor (Mexico).
<i>Ampra</i>	-	=	<i>Ampra</i> .		Moschellandsberg.

Websky  $q_1 = \overset{3}{1}\overset{1}{1}\overset{3}{1}$ ;  $q_2 = \frac{1}{3}$ ;  $\psi_2 = \frac{1}{3}$ ;  $\psi_3 = \overset{3}{1}\overset{1}{1}\overset{1}{1}$  sind nicht gesichert (vgl. Gdt. Index 2, 222).

Traube, diese Zeitschr. 1888, 14, 571.

<i>cmAξDurihksγ</i>	(Traube-Gdt.)	Avala	(Serbien).
<i>cmArhsßγ</i>	-	-	-

Die neuen Formen  $\xi Duk\beta$  erscheinen auf Grund der Discussion als unsicher (s. unten).

Vrba, diese Zeitschr. 1889, 15, 457.

<i>cahqx</i>	(Vrba)	=	<i>cahqx</i>	(Gdt.)	Avala	(Serbien).
<i>caioqx</i>	-	=	<i>caioqx</i>	-	-	-
<i>cyxtaar</i>	-	=	<i>cyxtAar</i>	-	-	-
<i>γxtsaairpmgv</i>	-	=	<i>γxtAairpmg?v</i>	-	-	-
<i>aroma</i>	-	=	<i>aroma</i>	-	-	-

Das Prisma  $g$  (640) dürfte als Vicinale anzusehen sein, eine Auffassung, der Vrba beistimmt (Brief v. 6. Nov. 1907).

Moses, diese Zeitschr. 1904, 39, 12.

<i>cxara</i>	(Moses)	=	<i>cxara</i>	(Gdt.)	Terlingua	(Texas).
--------------	---------	---	--------------	--------	-----------	----------

### 1. Kalomel von Terlingua in Texas.

Krystalle dieses Fundorts sind bereits von Moses<sup>1)</sup> beschrieben und in zwei Figuren abgebildet. Sie zeigten nur die Formen *caxar*. Außerdem wurde die Form  $\infty 2\{120\}$  auf Grund eines einzelnen Reflexes wahrscheinlich gemacht, doch ohne nähere Angaben. Die Form erschien als unsicher.

Die vorliegenden Krystalle sind sehr flächenreich und scharf in der Ausbildung. Sie zeigten die Formen:

Buchstabe:	<i>c</i>	<i>A</i>	<i>m</i>	$\overset{*}{\delta}$	$\gamma$	$\pi$	<i>t</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	$\overset{*}{d}$
Gdt.:	0	$\infty 0$	$\infty$	$0\frac{1}{6}$	$0\frac{1}{4}$	$0\frac{1}{3}$	$0\frac{1}{2}$	04	02	03
Miller:	004	040	440	046	044	013	042	041	024	034

Buchstabe:	<i>a</i>	<i>i</i>	<i>r</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	$\psi$	$\pi$	<i>n</i>	<i>v</i>	<i>q</i>
Gdt.:	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	43	$4\frac{1}{2}$	$4\frac{2}{3}$	$4\frac{5}{3}$	$4\frac{8}{3}$
Miller:	443	442	444	224	334	431	424	432	453	435

Von diesen sind neu  $\delta = 0\frac{1}{6}\{046\}$  und  $d = 03\{034\}$ .

### Beschreibung der einzelnen Krystalle.

**Krystall 1** (Taf. VII Fig. 4a, 4b). Dimensionen: 4,2 : 0,7 : 0,6 mm.

Zeigt die Formen:

$$cAm\delta ytesdairp\psi\pi n v q.$$

Ausbildung prismatisch, mit großer Basisfläche. Die Basisfläche glänzend, zeigt nur einige Streifen parallel mit den Kanten der Form  $\gamma$ . Die Prismenflächen sind uneben, geben mehrfache Reflexe; sämtliche übrigen Flächen glänzend und scharf ausgebildet.

Außer diesen scharfen Flächen zeigt dieser Krystall noch zwei große krumme Flächen, die in den oberen Ecken der Fläche *A* erscheinen und in der Zone [*An*] abgerundet sind. Die gemessenen Werte sind:

$$\begin{aligned} \varphi q &= 50^{\circ}3'; 86^{\circ}34', \\ \text{resp.:} \quad &54; 8654. \end{aligned}$$

Die nächstliegenden Symbole wären 4.10 {4.10.4} und 4.11 {4.11.4}, mit den berechneten Werten:

$$\begin{aligned} \text{für 4.10: } \varphi q &= 50^{\circ}42'; 86^{\circ}44'; \\ - \text{ 4.11: } - &= 54; 8659. \end{aligned}$$

Sie sind zu den Vicinalen zu rechnen, wofür auch die Discussion der Zahlenreihe, sowie die Ausbildungsweise spricht.

**Krystall 2** (Taf. VII, Fig. 2a, b). Dimensionen: 3,0 : 2,7 : 3,4 mm. Er zeigt die Combination:

$$cAm\delta ytesdairo\psi\pi n v q.$$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1904, 89, 42.

Das Prisma  $m = \infty \{110\}$  ist schmal, aber glänzend; zwei Flächen des Prisma  $A = 0\infty \{100\}$  sind glatt und glänzend, die beiden andern geknickt und uneben.

Die neue Form  $\delta = 0\frac{1}{3}\{016\}$  erscheint mit allen vier Flächen; dieselben sind mit Ausnahme einer sehr schmal und horizontal fein gestreift.

Die Vicinalflächen  $0\frac{1}{3}$  ist mit sehr schmalen, horizontal gleichfalls fein gestreiften Flächen vertreten; es wurde gemessen  $\varphi = 7^\circ 22'$ ,  $7^\circ 46'$  und  $7^\circ 56'$ , berechnet  $7^\circ 33'$ .

**Krystall 3** (Taf. VIII, Fig. 3a, b). Dimensionen: 1,7 : 1,4 : 2,0 mm. Zeigt die Formen:

*Aytesdairoψπνϑ.*

Außer dem Prisma sind alle Flächen sehr glatt und glänzend. — In der Prismenzone erscheint eine ziemlich breite krumme Fläche von der Position  $\varphi\varrho = 6^\circ 16'$ ;  $90^\circ 2'$ . Am nächsten steht das Symbol  $\infty 9 \{190\}$  mit den berechneten Winkeln:  $\varphi\varrho = 6^\circ 20'$ ;  $90^\circ 0'$ .

Die Discussion der Zahlenreihe und die Ausbildungsweise führen zu dem Resultate, daß diese Form nicht zu den typischen Formen, sondern zu den Vicinalen zu rechnen ist.

In der Zone  $oq$  sind zwei sehr schmale, aber scharf abgegrenzte Flächen vorhanden. Bei der einen ist  $\varphi = 7^\circ 23'$ , bei der andern  $\varphi = 7^\circ 30'$ ; das nächststehende Symbol wäre  $0\frac{1}{3}\{0.1.13\}$  mit den Werten:  $\varphi\varrho = 0^\circ$ ;  $7^\circ 33'$ .

Auf Grund der Discussion der Zahlenreihe ist aber anzunehmen, daß wir es hier mit Vicinalflächen zu tun haben.

**Krystall 4** (Taf. VIII, Fig. 4a, b). Dimensionen: 1,7 : 1,4 : 1,4 mm. Zeigt bei mehr spitzpyramidalen Ausbildung die Formen:

*Aytesdairoψπνϑ.*

Die Flächen von  $\alpha$  zeigen eine breite Streifung parallel den Kanten mit  $\pi$ ; sonst sind sämtliche Formen, auch das Prisma, mit glatten glänzenden Flächen ausgebildet. Vicinale und Accessorien fehlen auch hier nicht.

In der Prismenzone finden sich zwei große krumme Flächen. Bei der einen wurde gemessen:  $\varphi = 7^\circ 57'$ , bei der andern:  $\varphi = 8^\circ 5'$ ; am nächsten steht das Prisma  $\infty 7 \{170\}$  mit den berechneten Werten:  $\varphi\varrho = 0^\circ$ ;  $8^\circ 8'$ .

Die Ausbildungsweise der Flächen spricht nicht für eine typische Form. Es dürfte hier die gleiche Vicinale vorliegen, die Hessenberg als  $m = \infty P\frac{1}{3} = \infty 7$  unserer Aufstellung beschreibt (s. oben S. 394).

Außerdem sind in der Zone  $[Ar]$  zwei sehr breite krumme Flächen neben einander vorhanden. Ihre Messung ergab die Positionen  $\varphi\varrho = 5^\circ 42'$ ;  $86^\circ 34'$  resp.  $2^\circ 52'$ ;  $88^\circ 46'$ . Am nächsten stehen die Formen 1.11  $\{1.11.1\}$

mit  $\varphi\rho = 5^\circ 44'$ ;  $86^\circ 59'$  und  $4.20 \{4.20.1\}$  mit  $\varphi\rho = 2^\circ 52'$ ;  $88^\circ 20'$ . — Nach der Ausbildungsweise können wir die Flächen nur als Übergangsformen, nicht als typische ansehen.

Die schon bei dem ersten Krystall erwähnte Vicinalfläche  $0_{\frac{1}{3}}\{0.1.13\}$  tritt auch hier auf, in der gleichen Ausbildungsweise wie oben;  $\varphi = 7^\circ 30'$  gemessen und  $\varphi = 7^\circ 33'$  berechnet.

**Krystall 5** (nicht gezeichnet). Derselbe ist im Habitus sehr ähnlich Krystall 4. Dimensionen:  $2,7 : 4,6 : 1,5$  mm. Er zeigt die Combination:

$$cA\delta\gamma\tau\epsilon\sigma\alpha\iota\rho\pi\nu\varrho.$$

Die neue Form  $\delta$  ist nur mit einer horizontal stark gestreiften Fläche vertreten; die Vicinalform  $0_{\frac{1}{3}}$  erscheint mit allen vier Flächen von derselben Beschaffenheit wie bei Krystall 4.

## 2. Kalomel von Avala.

Über Kalomel von Avala besitzen wir Publicationen von Traube und Vrba. Traube beschreibt zwei Kryställchen mit folgenden Combinationen:

$$cmA\xi^*D^*u^*r^*i^*h^*k^*s^*\gamma,$$

$$cmArhs\beta^*\gamma,$$

darunter neu für Kalomel  $\xi Duhk\beta$ .

Vrba beschreibt 5 Krystalle mit den Combinationen:

$$cA\ddot{h}^*q^*z \quad cA\iota o^*q^*z \quad c\gamma\pi^*t^*Aar \quad \gamma\pi^*t^*Aa\iota r^*p^*m^*q^*v \quad \alpha r o m A.$$

Darunter neu  $\gamma\pi t$ .

Von Traubes neuen Formen wurde  $h$  durch Vrba bestätigt. Von den übrigen sind  $\xi Dm\beta$  auf Grund der Discussion der Zahlen als in sich unwahrscheinlich und als unsicher anzusehen. Auch  $k$  bedarf der Bestätigung.

Die von uns untersuchten Krystalle sind sehr klein und ziemlich einfach ausgebildet. Sie brachten keine neue Formen.

**Krystall 1** (Taf. VII, Fig. 5a, 5b). Dimensionen:  $0,6 : 0,4$  mm.

Combination:  $cmlearo\psi$ .

Charakteristisch sind die beiden großen Flächen  $\psi$ . Diese Form wurde weder von Traube noch Vrba am Kalomel dieses Fundortes beobachtet. Das Prisma  $l = \infty 2 \{120\}$  wird von Moses am Kalomel von Terlingua als unsicher erwähnt; hier ist es mit einer großen, etwas gestreiften, doch sehr gut meßbaren Fläche vertreten und erscheint gesichert.

**Krystall 2** (Taf. VII, Fig. 6). Dimensionen:  $0,5 : 0,3$  mm.

Combination:  $Amaro$ .

Auffallend sind die großen Flächen  $\alpha$ . Alle Flächen sehr glatt und glänzend.

## Discussion der Zahlenreihen.

## Zone p o.

Die Reihe zerfällt in zwei freie Stücke:

Äußeres Stück:

Buchstabe =	A	k	d	s	( $\beta$ )	e
Symbol =	$\infty 0$	40	30	20	$\frac{1}{4} 0$	10
$p$ =	$\infty$	4	3	2	$\frac{1}{4}$	1
$\frac{p-1}{2}$ =	$\infty$	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0

Die Zahl  $\frac{1}{4}$  für  $\beta = \frac{1}{4} 0$  paßt nicht in die Reihe. Die Form ist nur von Traube gegeben ohne nähere Angabe über Ausbildung der Fläche (diese Zeitschr. 1888, 14, 571). Es dürfte eine Vicinale zu dem dort fehlenden  $e = 10$  vorliegen. Die Form ist unsicher. Auch  $k = 40$  bedarf der Bestätigung.

Das innere Stück ist normal entwickelt:

Buchstabe =	e	t	x	$\gamma$	q	$\delta$	c
Symbol =	10	$\frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{3} 0$	$\frac{1}{4} 0$	$\frac{1}{5} 0$	$\frac{1}{6} 0$	0
$\frac{1-x}{1+x}$ =	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{4}{5}$	1
$\frac{v}{1-v}$ =	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	$\infty$
$v-1$ =			0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$\infty$

## Zone p.

Die Reihe wird bei r in zwei Stücke gespalten:

Inneres Stück zwischen cr:

Buchstabe =	c	$\zeta$	h	a	i	y	x	r
Symbol =	0	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{9}$	$\frac{5}{8}$	1
$\frac{v}{1-v}$ =	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{7}{4}$	$\frac{5}{3}$	$\infty$

In die Reihe passen nicht die Formen  $\zeta y x$ .

$\zeta = \frac{1}{9}$  wird von Websky (Berl. Monatsb. 1877, 465) in die Literatur eingeführt, ohne nähere Angabe über die Ausbildungsweise.

$y = \frac{5}{9}$  und  $x = \frac{5}{8}$  finden sich in Schraufs Atlas. Die zugehörige, dort citierte Arbeit (Min. Beob. 7) ist nie erschienen (vgl. Gdt. Index 2, 222). Die Formen  $\zeta y x$  sind unsicher.

Äußeres Stück zwischen rm:

Buchstabe =	r	o	$\mu$	p	m
Symbol =	1	2	$\frac{5}{2}$	3	$\infty$
$v-1$ =	0	1	$\frac{3}{2}$	2	$\infty$

Die Entwicklung ist eine normale. Doch bedarf  $\mu$  der Bestätigung.  
Zone  $\infty q$ .

Die Prismenzone ist bei dem Kalomel schlecht entwickelt.

Buchstabe =	$m$	$\xi$	$l$	$g$	$\mu$	$A$
Symbol =	$\infty$	$\infty \frac{9}{2}$	$\infty 2$	$\infty 6$	$\infty 7$	$0 \infty$
$\frac{q}{p}$ =	4	$\frac{9}{2}$	2	6	7	$\infty$
$v - 1$ =	0	$\frac{7}{2}$	4	5	6	$\infty$

Die Zahlen  $\frac{7}{2}$ , 5, 6 lassen die entsprechenden Formen als verdächtig erscheinen.

$\xi = \infty \frac{9}{2}$  findet sich bei Traube ohne nähere Beschreibung (diese Zeitschr. 1888, 14, 57). Die Form ist unsicher.

$g = \infty 6$  von Vrba eingeführt (diese Zeitschr. 1889, 15, 459). Sie dürfte wie die folgende als Vicinale zu  $\infty 0$  anzusprechen sein.

$\mu = \infty 7$  von Hessenberg beschrieben (Senckenb. Abh. 1854, 1, 24). Danach sind die Winkel unsicher und führen nur ungefähr auf das Symbol. Auch unsere Messungen ergaben häufig Vicinale an und in der Nähe dieser Stelle. Danach ist  $\infty 7$  nicht als eine typische Form, sondern als Vicinale anzusehen.

$l = \infty 2$  ist durch die unten gegebenen Messungen gesichert.

In der ganzen Prismenzone können nur  $m l A$  als gesicherte typische Formen betrachtet werden.

Zone  $2p + q = 1$ , eine der wichtigsten am Kalomel und zugleich die charakteristischste.

Buchstabe =	$l$	$\psi$	$v$	$e$	$\sigma$	$\rho$	$\pi$	$\alpha$	$t$	$q$	$r$	$l$
Symbol =	$\infty 2$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	01	$\frac{1}{10} \frac{4}{5}$	$\frac{1}{5} \frac{3}{5}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2} 0$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$	11	$\infty 2$
$p$ =	$\infty$	1	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	$\infty$
$\frac{p}{1-p}$ =				0	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{2}{3}$	$\infty$	
$\frac{v}{1-v}$ =				0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	1	$\infty$			

Diese Reihe ist normal, nur  $\frac{1}{3}$ , entsprechend  $\sigma = \frac{1}{10} \frac{4}{5}$  paßt nicht hinein.  $\sigma$  findet sich in Schraufs Atlas (1873, Taf. 40) ohne nähere Angabe und ist als unsicher zu betrachten.

Zone  $p - q = 2$ .

Buchstabe =	$r$	$n$	$v$	$s$	$\psi$	$m$
Symbol =	1	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	02	$\frac{1}{3}$	$\infty \infty$
$1 - p$ =	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1	2	$\infty$

Die Reihe ist normal.



Zone 1q besteht aus zwei Stücken.

Erstes Stück:

$$\begin{aligned} \text{Buchstabe} &= r & B & c & B & r \\ \text{Symbol} &= 1 & 1\frac{1}{3} & 10 & 1\frac{1}{3} & 11 \\ \frac{1-q}{1+q} &= 0 & \frac{1}{2} & 1 & 2 & \infty = \text{Normalreihe } N_2. \end{aligned}$$

$B = 1\frac{1}{3}$ , Webskys  $\psi_2$ , ist nicht ganz sicher (Index 2, 222). Die Zahlen sprechen zu Gunsten der Form.

Zweites Stück.

$$\begin{aligned} \text{Buchstabe} &= r & \psi & A & \psi & r \\ \text{Symbol} &= 11 & 13 & 0\infty & 13 & 1 \\ \frac{1}{q} &= 1 & \frac{1}{3} & 0 & \frac{1}{3} & 1 \\ \frac{1-v}{1+v} &= 0 & \frac{1}{2} & 1 & 2 & \infty = \text{Normalreihe } N_2. \end{aligned}$$

Zone  $\frac{1}{3}q$ .

$$\begin{aligned} \text{Buchstabe} &= A & \varphi & n & \lambda & i & \pi & t \\ \text{Symbol} &= 0\infty & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{5} & \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ 2q &= \infty & 4 & 3 & \frac{1}{5} & 1 & \frac{1}{2} & 0 \end{aligned}$$

Die Zahl  $\frac{1}{5}$  paßt nicht in die Reihe. Die zugehörige Form  $\lambda = \frac{1}{2} \frac{7}{5}$  findet sich in Schraufs Atlas Tafel 40 ohne nähere Angabe. Ebenso  $\varphi = \frac{1}{2}$ .  $\lambda$  ist als unsicher zu betrachten; auch  $\varphi$  bedarf der Bestätigung.

Zone  $\frac{1}{3}q$ .

$$\begin{aligned} \text{Buchstabe} &= A & v & B & \alpha & z \\ \text{Symbol} &= 0\infty & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\ 3q &= \infty & 5 & 3 & 1 & 0 \\ \frac{v-1}{2} &= \infty & 2 & 1 & 0 & . \end{aligned}$$

Normal zwischen  $A\alpha$ .

Unsichere und neue Formen. Die vorliegenden Beobachtungen und kritischen Untersuchungen ergaben

unsicher:  $\xi g \mu \beta k \zeta \gamma \alpha u B \lambda D \varphi f \sigma$ ,

neu:  $l \delta d$ .

Die neuen Formen sind durch folgende Messungen gesichert:

Buchstabe	Symbol	Zahl d. Fläch.	Fundort	Gemessen		Berechnet		Bemerkungen
				$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	
l	$\infty 2$	4	Avala	260 42'	900 8'	260 34'	900 0'	breit, scharf begrenzt, etwas gestreift
$\delta$	$0 \frac{1}{2}$	5	Terlingua	0 6 45 46		0 0 46 4		schmal, glänzend, horizontal gestreift
d	03	6	"	0 2 78 58		0 0 79 3		breit, scharf begrenzt, glänzend

Das Element des Kalomel  $\mathbf{r}_0 = c$  ergab sich aus den vorliegenden Messungen für:

Terlingua  $p_0 = 1,7236$  aus 56 Messungen an 5 Krystallen,

Avala  $p_0 = 1,7220$  - 9 - - 2 -

Beide Werte stimmen gut unter sich, sowie mit den Angaben der früheren Beobachter. So besonders mit den von Schrauf gegebenen (Atlas 1873, Text zu Taf. 40):  $p_0 = 1,7229$ .

Es ist dasselbe, das der Winkeltabelle von Goldschmidt (1897) zu Grunde gelegt wurde. Der Wert mag als gesichert gelten.

**Winkeltabelle.** Es erscheint fast so wichtig, die Verzeichnisse von unsichern Formen zu befreien, als sie durch neue zu ergänzen. Es wurde daher im folgenden eine Winkeltabelle gegeben, in der die 15 als unsicher erkannten Formen ausgeschieden, dafür die 3 neuen *lōd* aufgenommen sind. Die Winkel der unsichern Formen finden sich Gdt. Winkel-Tab. 1897, 195.

### Winkeltabelle.

Elemente:  $\left\{ \begin{matrix} c \\ p_0 \end{matrix} \right\} = 1,7229$   $\lg c = 0,23626$   $\lg a_0 = 9,76374$   $a_0 = 0,5804$

Numer	Buchstabe	Symbole	Miller	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\eta_0$	$\xi$	$\eta$	$x$ (Prismen) $x:y$	$y$	$d =$ $\lg \varrho$
1	c	0	001	—	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	0	0	0
2	A	0 $\infty$	010	00 0'	90 0	>	90 0	>	90 0	>	$\infty$	$\infty$
3	m	$\infty$	110	45 0	>	90 0	>	45 0	45 0	1,0000	>	>
4	l	$\infty 2$	120	26 34	>	>	>	26 34	63 26	0,5000	>	>
5	d	0 $\frac{1}{2}$	016	0 0	16 4	0 0	16 4	0 0	16 4	0,0000	0,2874	0,2874
6	q	0 $\frac{1}{2}$	015	>	19 1	>	19 1	>	19 1	>	0,3445	0,3445
7	$\gamma$	0 $\frac{1}{2}$	014	>	23 18	>	23 18	>	23 18	>	0,4307	0,4307
8	$\alpha$	0 $\frac{1}{2}$	013	>	29 52	>	29 52	>	29 52	>	0,5743	0,5743
9	t	0 $\frac{1}{2}$	012	>	40 40	>	40 40	>	40 40	>	0,8594	0,8594
10	e	01	011	>	59 52	>	59 52	>	59 52	>	1,7229	1,7229
11	s	02	021	>	73 49	>	73 49	>	73 49	>	3,4457	3,4457
12	d	03	031	>	79 3	>	79 3	>	79 3	>	5,1687	5,1687
13	h	$\frac{1}{2}$	114	45 0	31 21	23 18	23 18	21 35	21 35	0,4307	0,4307	0,6094
14	$\alpha$	$\frac{1}{2}$	113	>	39 5	29 52	29 52	26 29	26 29	0,5743	0,5743	0,8132
15	s	$\frac{1}{2}$	112	>	50 37	40 44	40 44	33 8	33 8	0,8614	0,8614	1,2182
16	r	1	111	>	67 44	59 52	59 52	40 51	40 51	1,7229	1,7229	2,4365
17	o	2	221	>	78 24	73 49	73 49	43 50	43 50	3,4457	3,4457	4,8730
18	p	3	331	>	82 42	79 3	79 3	44 28	44 28	5,1686	5,1686	7,3095
19	$\psi$	13	131	18 26	79 36	59 52	79 3	18 7	68 55	1,7229	5,1686	5,4482
20	$\pi$	$\frac{1}{2}$	124	26 34	43 55	23 18	40 44	18 4	38 21	0,4307	0,8614	0,9634
21	n	$\frac{1}{2}$	132	18 26	69 50	40 44	68 51	17 16	62 57	0,8614	2,5843	2,7244
22	v	$\frac{1}{2}$	133	11 18	71 8	29 52	70 48	10 42	68 7	0,5743	2,5716	2,5263
23	q	$\frac{1}{2}$	135	18 26	47 27	19 1	45 57	13 28	44 20	0,3146	1,0337	1,0896

## Entwicklung der Formen.

Rangordnung aus dem Formen-System. Aus dem gnomonischen Bild und der Discussion der Zahlen läßt sich folgendes ableiten.

Als Hauptknoten erscheinen *Ar*, dann folgen im Rang *ces*.

- Primärzonen spannen sich [*rcr*], [*rsr*] und [*AmA*];
- Secundärzonen - - [*Asec*];
- Tertiärzonen - - [*rte*].

## Statistik der Combinationen.

Combination	Fundort	Autor	
<i>Ame</i>	Moschellandsb. (Pfalz)	Lévy 1837	
<i>cye</i>	-	-	
<i>cyesairnuq...?μ</i>	-	Hessenberg 1854	
<i>cAmyairop...?y</i>	-	Schrauf 1873	
<i>Aaropn</i>	-	-	
<i>Ayaropn</i>	-	-	
<i>eioq.....?xλ</i>	-	-	
<i>cAeairnuq...?φfs</i>	-	-	
<i>Ayrpv</i> (Zwill.)	-	-	
<i>Amarp</i>	-	Websky 1877	
<i>cAze</i>	Almaden (Spanien)	Lévy 1837	
<i>Ar</i> (Zwill.)	-	Schrauf 1873	
<i>Ayear</i>	El Doctor (Mexico)	Websky 1877	
<i>Amyeair</i>	-	-	
<i>cAmyxesairpψq...</i>	-	-	
<i>?Bq<sub>1</sub>q<sub>2</sub>ψ<sub>2</sub>ψ<sub>3</sub></i>	-	-	
<i>cAmyshir...?ξkuD</i>	Avala (Serbien)	Traube 1888	
<i>cAmyshr....?β</i>	-	-	
<i>cAqxh</i>	-	Vrba 1889	
<i>cAqxio</i>	-	-	
<i>cAyxitar</i>	-	-	
<i>Amyxtairpv...?g</i>	-	-	
<i>Amaro</i>	-	-	
<i>Amaro</i>	-	Gdt. u. Maur. 1907	
<i>cmlearoψ</i>	-	-	
<i>cAzar</i>	Terlingua (Mexico)	Moses 1904	
<i>cAmδytesdairpψnnvq</i>	-	Gdt. u. Maur. 1907	
<i>Aytesdairoψnnvq</i>	-	-	
<i>Ayxtesdairoψnnvq</i>	-	-	
<i>cAmδytesdairoψnnvq</i>	-	-	
<i>cAδytesdaironnnvq</i>	-	-	
<i>Ar</i>	unbekannt	Mohs 1824	Miller 1852
<i>Amer</i>	-	-	
<i>Amxa</i>	-	Mohs-Haid. 1825	
<i>Am a</i>	-	Hausmann 1847	
<i>Amzar</i>	-	-	Miller 1852
<i>Amr</i>	-	Miller 1852	
<i>Aer</i>	-	-	
<i>cAer</i>	künstlich	Brooke 1823	Miller 1852
<i>Ar</i>	-	Schabus 1832	
<i>Amr</i>	-	-	

Das Element des Kalomel  $\rho_0 = c$  ergab sich aus den vorliegenden Messungen für:

Terlingua  $p_0 = 1,7236$  aus 56 Messungen an 5 Krystallen,

Avala  $p_0 = 1,7220$  - 9 - - 2 -

Beide Werte stimmen gut unter sich, sowie mit den Angaben der früheren Beobachter. So besonders mit den von Schrauf gegebenen (Atlas 1873, Text zu Taf. 40):  $p_0 = 1,7229$ .

Es ist dasselbe, das der Winkeltabelle von Goldschmidt (1897) zu Grunde gelegt wurde. Der Wert mag als gesichert gelten.

**Winkeltabelle.** Es erscheint fast so wichtig, die Verzeichnisse von unsichern Formen zu befreien, als sie durch neue zu ergänzen. Es wurde daher im folgenden eine Winkeltabelle gegeben, in der die 15 als unsicher erkannten Formen ausgeschieden, dafür die 3 neuen *lδd* aufgenommen sind. Die Winkel der unsichern Formen finden sich Gdt. Winkel-Tab. 1897, 195.

### Winkeltabelle.

Elemente:  $\left. \begin{matrix} c \\ p_0 \end{matrix} \right\} = 1,7229 \quad \lg c = 0,23626 \quad \lg a_0 = 9,76374 \quad a_0 = 0,5804$

Numer	Buchstabe	Symbole	Miller	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\tau_0$	$\xi$	$\eta$	$x$ (Prismen) $x:y$	$y$	$d =$ $\lg \varrho$
1	c	0	001	—	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	00 0'	0	0	0
2	A	00∞	040	00 0'	90 0	90 0	90 0	90 0	90 0	∞	∞	∞
3	m	∞	410	45 0	90 0	90 0	45 0	45 0	45 0	1,0000	∞	∞
4	l	∞2	420	26 34	∞	∞	26 34	63 26	63 26	0,5000	∞	∞
5	δ	0 $\frac{1}{2}$	016	0 0	16 4	0 0	16 4	0 0	16 4	0,0000	0,2874	0,2874
6	q	0 $\frac{1}{2}$	045	∞	19 4	∞	19 4	∞	19 4	∞	0,3445	0,3445
7	γ	0 $\frac{1}{2}$	044	∞	23 48	∞	23 48	∞	23 48	∞	0,4307	0,4307
8	α	0 $\frac{1}{2}$	013	∞	29 52	∞	29 52	∞	29 52	∞	0,5743	0,5743
9	t	0 $\frac{1}{2}$	042	∞	40 40	∞	40 40	∞	40 40	∞	0,8594	0,8594
10	e	01	044	∞	59 52	∞	59 52	∞	59 52	∞	1,7229	1,7229
11	s	02	024	∞	73 49	∞	73 49	∞	73 49	∞	3,4457	3,4457
12	d	03	034	∞	79 3	∞	79 3	∞	79 3	∞	5,1687	5,1687
13	h	$\frac{1}{2}$	444	45 0	31 24	23 48	23 48	21 35	21 35	0,4307	0,4307	0,6094
14	α	$\frac{1}{2}$	443	∞	39 5	29 52	29 52	26 29	26 29	0,5743	0,5743	0,8432
15	ε	$\frac{1}{2}$	442	∞	50 37	40 44	40 44	33 8	33 8	0,8614	0,8614	1,2182
16	r	1	441	∞	67 44	59 52	59 52	40 54	40 54	1,7229	1,7229	2,4365
17	o	2	224	∞	78 24	73 49	73 49	43 50	43 50	3,4457	3,4457	4,8730
18	p	3	334	∞	82 42	79 3	79 3	44 28	44 28	5,1686	5,1686	7,3095
19	ψ	43	434	18 26	79 36	59 52	79 3	18 7	68 55	1,7229	5,1686	5,4482
20	π	$\frac{1}{2}$	424	26 34	43 55	23 48	40 44	18 4	38 24	0,4307	0,8614	0,9684
21	n	$\frac{1}{2}$	432	18 26	69 50	40 44	68 54	47 46	62 57	0,8614	2,5848	2,7244
22	v	$\frac{1}{2}$	433	44 48	74 8	29 52	70 48	50 42	68 7	0,5743	2,8716	2,5283
23	ϕ	$\frac{1}{2}$	435	18 26	47 27	49 4	45 57	43 28	44 20	0,3446	1,0337	1,0896

## Entwicklung der Formen.

**Rangordnung aus dem Formen-System.** Aus dem gnomonischen Bild und der Discussion der Zahlen läßt sich folgendes ableiten.

Als Hauptknoten erscheinen *Ar*, dann folgen im Rang *ces*.

- Primärzonen spannen sich [*rcr*], [*rsr*] und [*AmA*];
- Secundärzonen - - [*Asec*];
- Tertiärzonen - - [*rte*].

## Statistik der Combinationen.

Combination	Fundort	Autor	
<i>Ame</i>	Moschellandsb. (Pfalz)	Lévy 1837	
<i>cye</i>	-	-	
<i>cyesairnvρ...?μ</i>	-	Hessenberg 1854	
<i>cAmyairop....?y</i>	-	Schrauf 1873	
<i>Aaropn</i>	-	-	
<i>Ayaropn</i>	-	-	
<i>eirop.....?xλ</i>	-	-	
<i>cAeairnvρ...?φfs</i>	-	-	
<i>Ayrnv</i> (Zwill.)	-	-	
<i>Amarp</i>	-	Websky 1877	
<i>cAze</i>	Almaden (Spanien)	Lévy 1837	
<i>Ar</i> (Zwill.)	-	Schrauf 1873	
<i>Ayear</i>	El Doctor (Mexico)	Websky 1877	
<i>Amyear</i>	-	-	
<i>cAmyesairpψρ...</i>	-	-	
<i>?Bρ<sub>1</sub>ρ<sub>2</sub>ψ<sub>2</sub>ψ<sub>3</sub></i>	-	-	
<i>cAmyshir...?ξkuD</i>	Avala (Serbien)	Traube 1888	
<i>cAmyshr....?β</i>	-	-	
<i>cAqxh</i>	-	Vrba 1889	
<i>cAqxio</i>	-	-	
<i>cAxtar</i>	-	-	
<i>Amyxtairpv...?g</i>	-	-	
<i>Amaro</i>	-	-	
<i>Amaro</i>	-	Gdt. u. Maur. 1907	
<i>cmlearoψ</i>	-	-	
<i>cAxar</i>	Terlingua (Mexico)	Moses 1904	
<i>cAmδytesdairpψnnvρ</i>	-	Gdt. u. Maur. 1907	
<i>Aytesdairoψnnvρ</i>	-	-	
<i>Ayxtesdairoψnnvρ</i>	-	-	
<i>cAmδytesdairoψnnvρ</i>	-	-	
<i>cAδytesdaironnvρ</i>	-	-	
<i>Ar</i>	unbekannt	Mohs 1824	Miller 1852
<i>Amer</i>	-	-	
<i>Amxa</i>	-	Mohs-Haid. 1823	
<i>Amα</i>	-	Hausmann 1847	
<i>Amzar</i>	-	-	Miller 1852
<i>Amr</i>	-	Miller 1852	
<i>Aer</i>	-	-	
<i>cAer</i>	künstlich	Brooke 1823	Miller 1852
<i>Ar</i>	-	Schabus 1832	
<i>Amr</i>	-	-	

## Vergleichs-

Nr.	Buchstabe	Gdt.	Miller	Brooke	Mohs	Mohs-Haidinger 1825 Hartmann 1828	Lévy	Hausmann	Miller	Schaubus	Hessenberg
				1823	1824		1837	1847	1852	1852	1854
1	c	0	001	P	—	—	p	A	c	o	b
2	A	000	010	M	$P + \infty$	$d = [P + \infty]$	m	B	a	M	?m
3	m	∞	110	—	$P + \infty$	$M = P + \infty$	g'	E	m	N	—
4	l	∞2	120	—	—	—	—	—	—	—	—
5	?z	∞3	290	—	—	—	—	—	—	—	—
6	?g	∞6	160	—	—	—	—	—	—	—	—
7	?μ	∞7	170	—	—	—	—	—	—	—	?m
8	δ	01	016	—	—	—	—	—	—	—	—
9	q	01	045	—	—	—	—	—	—	—	—
10	γ	01	014	—	—	—	—	—	—	—	c
11	x	01	013	—	—	$a = \frac{2\sqrt{2}}{3} P - 3$	b <sup>3</sup>	D	x	—	—
12	t	01	012	—	—	—	—	—	—	—	—
13	e	01	041	c	$P - 1$	—	b'	—	e	q	g
14	?3	01	054	—	—	—	—	—	—	—	—
15	s	02	021	—	—	—	—	—	—	—	s
16	d	03	031	—	—	—	—	—	—	—	—
17	?k	04	041	—	—	—	—	—	—	—	—
18	?5	1	119	—	—	—	—	—	—	—	—
19	h	1	114	—	—	—	—	—	—	—	—
20	α	1	113	—	—	$c' = \frac{2\sqrt{2}}{3} P - 2$	—	P	s	—	a
21	i	1	112	—	—	—	—	—	—	—	i
22	?y	5	559	—	—	—	—	—	—	—	—
23	?x	5	558	—	—	—	—	—	—	—	—
24	r	1	111	a	P	$c^2 = P$	—	EA <sub>1</sub>	r	p	l
25	o	2	221	—	—	—	—	—	—	—	—
26	?u	2	222	—	—	—	—	—	—	—	—
27	p	3	331	—	—	—	—	—	—	—	—
28	?B	11	133	—	—	—	—	—	—	—	—
29	ψ	11	131	—	—	—	—	—	—	—	—
30	π	11	124	—	—	—	—	—	—	—	—
31	?λ	11	5.14.10	—	—	—	—	—	—	—	—
32	n	11	132	—	—	—	—	—	—	—	n
33	?D	11	4.18.9	—	—	—	—	—	—	—	—
34	?φ	12	142	—	—	—	—	—	—	—	—
35	v	12	153	—	—	—	—	—	—	—	v
36	?f	12	164	—	—	—	—	—	—	—	—
37	ρ	12	135	—	—	—	—	—	—	—	r
38	?σ	10	4.8.10	—	—	—	—	—	—	—	—

tabelle.

Hessen- borg 1854 nach Dana	Dana Syst. 1855 1873	Sénar- mont 1855	Schrauf 1873	Webs- ky 1877	Traube 1888	Vrba 1889	Dana 1892	Gdt. Index 1890 Wink.-Tab. 1897	Moses 1904	Gdt.- Mau- ritz 1907
—	$\frac{o}{J}$	$p$	$\frac{c}{A}$	$\frac{c}{A}$	$\frac{c}{A}$	$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{A}$	$\frac{c}{a}$	$\frac{c}{A}$
$M$	$\frac{2i}{2i}$	—	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	$\frac{m}{m}$	—	$\frac{m}{m}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	?	$l$
—	—	—	—	—	$\xi$	—	$\xi$	$\xi$	—	—
—	—	—	—	—	—	$g$	$g$	$g$	—	—
—	$\frac{2i}{2i}$	—	$\mu$	—	—	—	$\mu$	$\mu$	—	—
—	—	—	—	—	—	$q$	$q$	$q$	—	$\delta$
—	—	—	—	—	—	$q$	$q$	$q$	—	—
—	$\frac{1}{4}$	$b^4$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$	—	$\gamma$
$a$	$\frac{1}{4}$	—	$\pi$	—	—	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
—	—	—	—	—	—	$t$	$t$	$t$	—	$t$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	$4$	$b^1$	$\frac{e}{s}$	$\frac{e}{s}$	—	—	$\frac{e}{\beta}$	$\frac{e}{\beta}$	—	$\frac{e}{s}$
—	—	$b^{\frac{1}{2}}$	$\frac{s}{s}$	$\frac{s}{s}$	$\beta$	—	$\beta$	$\beta$	—	$\frac{s}{s}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$d$
—	—	—	—	—	$k$	—	$k$	$k$	—	—
—	—	—	—	$\pi$	$\xi$	—	$\xi$	$\xi$	—	—
—	—	—	—	—	$h$	$h$	$h$	$h$	—	—
$e'$	$\frac{3i}{3i}$	$a^3$	$\alpha$	$\alpha$	—	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
—	$12$	$a^2$	$i$	$i$	$i$	$i$	$i$	$i$	—	$i$
—	—	—	$y$	—	—	—	$y$	$y$	—	—
—	—	—	$x$	—	—	—	$x$	$x$	—	—
$e$	$2i$	$a^1$	$r$	$r$	$r$	$r$	$r$	$r$	$r$	$r$
—	—	—	$o$	—	—	$o$	$o$	$o$	—	$o$
—	—	—	—	—	$u$	—	$\beta$	$u$	—	—
—	—	—	$p$	$p$	—	$p$	$p$	$p$	—	$p$
—	—	—	—	$\psi_2$	—	—	$\beta$	$?B$	—	—
—	—	—	—	$\psi$	—	—	$\psi$	$\psi$	—	$\psi$
—	—	—	$\pi$	—	—	—	$\pi$	$\pi$	—	$\pi$
—	—	—	$\lambda$	—	—	—	$\lambda$	$\lambda$	—	—
—	$22$	$n$	$n$	$\psi_1$	—	—	$n$	$n$	—	$n$
—	—	—	—	—	$D$	—	$D$	$D$	—	—
—	—	—	$\varphi$	—	—	—	$\varphi$	$\varphi$	—	—
—	$\frac{1}{2}$	$v$	$\frac{\varphi}{v}$	—	—	$v$	$\frac{\varphi}{v}$	$\frac{\varphi}{v}$	—	$v$
—	—	—	$f$	—	—	—	$f$	$f$	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	$r$	$\varrho$	$\varrho$	—	—	$\varrho$	$\varrho$	—	$\varrho$
—	—	—	$\sigma$	—	—	—	$\sigma$	$\sigma$	—	—

Merkwürdig und charakteristisch für den Kalomel ist die eigenartige Entwicklung der Prismenzone, die große, aber meist vicinale Flächen hervorbringt. Ferner ist charakteristisch die reiche Entwicklung der Zone [*rte*].

Als **Primärknoten** dürften nur *Ar* anzusehen sein, allenfalls noch *c*. Diese Auffassung ist in Übereinstimmung mit der Häufigkeit der Formen, wie sie sich aus der Statistik auf S. 403 ergibt.

**Rangordnung nach der Häufigkeit.** Nehmen wir als Maß der Häufigkeit die Zahl der Combinationen, in denen eine Form beobachtet wurde, so ergibt sich folgende Rangordnung.

Buchstaben:	<i>A</i>	<i>r</i>	<i>α</i>	<i>m</i>	<i>c</i>	<i>e</i>	<i>γ</i>	<i>i</i>	<i>o</i>	<i>z</i>	<i>s</i>	<i>π</i>	<i>v</i>	<i>q</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>ψ</i>	<i>d</i>	<i>δ</i>	<i>h</i>	<i>q</i>	<i>l</i>
Zahl d. Beob.:	36	34	20	19	17	16	14	14	11	10	9	8	7	6	5	3	2	1					

Die 15 unsichern Formen  $\xi g \mu \beta k \zeta y x u B \lambda D \varphi f \sigma$  sind alle nur in je einer Combination angegeben.

Wir können danach die Formen des Kalomel einteilen in

Hauptformen:	<i>Ar</i> ;
wichtige Formen:	<i>α m c e γ i</i> ;
seltene Formen:	<i>o z s π v q n p t ψ</i> ;
ganz seltene Formen:	<i>d δ h q l</i> .

---



## XXIX. Über Quarz.

Von

V. Goldschmidt in Heidelberg.

(Hierzu Taf. IX.)

---

### 1. Zwillling nach dem Zwickauer Gesetz (Heterozwillling) und einflächige Verwachsung.

(Mit Taf. IX, Fig. 4, 4, 5.)

In der Schrift des Verfassers »Über die Zwillingsgesetze des Quarz« (Min.-petr. Mitt. 1905, 24, 18; Auszg. diese Zeitschr. 44, 400) findet sich eine Zusammenstellung von Unsicheren Zwillingsgesetzen. Es heißt daselbst:

»Brown gibt (Amer. Journ. 1885, 30, 491) —  $\frac{3}{2}0$  als Zwillingssebene an. Die Verwachsung wird von Huntington und E. S. Dana als zufällige angegeben.«

»E. Kaiser gibt (Min. Centralbl. 1900, 94) einen Zwillling mit der Zwillingssebene —  $\frac{3}{2}0$  an. Es fallen bei beiden vereinigten Individuen die Zonen *bro* zusammen. Die Hauptaxen bilden einen Winkel von  $87^{\circ}10'$ .«

Dem ist zuzufügen:

H. Wedding glaubt an Quarz von St. Agnes (England) Zwillingsbildung mit  $30 = 3P$  als Zwillingssebene beobachtet zu haben. Neigung der Hauptaxen  $29^{\circ}24'$ . Er überläßt die Bestätigung G. Rose. Dieser »hat dies zwar, so weit eine Messung an einem so rauen Krystall möglich ist, richtig befunden, ist indessen der Ansicht, daß, bevor dieser Fall als Gesetz hingestellt werde, er einer Bestätigung an glattflächigen Krystallen bedürfe« (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1864, 13, 139).

Ferner ist zuzufügen:

A. Breithaupt gibt  $s = 4 (2P2)$  als Zwillingssebene an (Vollst. Handb. d. Min. 1847, 3, 666). Bei ihm ist das Symbol  $\frac{3}{2}R'$ . Er berichtet jedoch

nur nach Angabe Anderer, die er nicht nennt. Auch fehlt Fundort, Messung und Zeichnung.

C. Friedel (Bull. soc. franç. 1888, 11, 29) fand an künstlichen Krystallen Verwachsung parallel  $b = 0\infty$ , Neigung der Hauptachsen ca.  $90^\circ$ . Mikroskopische Messung. Als Zwillingssebene vermutet:  $\Gamma = \frac{1}{3} (\frac{2}{3}P2)$ .

Prendel (Mem. Wiss. Ges. Odessa 1904, 26, 3) gibt Verwachsung nach  $u = 34 (4P\frac{1}{3})$  als Zwillingssebene.

Es heißt weiter in der genannten Schrift des Verfs.:

Jenzsch (Pogg. Ann. 1867, 130, 590 und Tafel 9) gibt zwei Gesetze:

1. Zinnwalder Gesetz: Zone *bro* gemeinsam. Winkel der Hauptachsen  $28^\circ 23'$ . Halbe Drehung von Gesetz D (Reichenstein-Griesertal).

2. Zwickauer Gesetz: Fläche *b* gemeinsam. Winkel der Hauptachsen  $42^\circ 18'$ . Halbe Drehung von Gesetz C (Japan)

mit der Bemerkung: »Beide Gesetze entbehren der inneren Wahrscheinlichkeit und bedürfen der Bestätigung, von der ich vermute, daß sie nicht gefunden wird.«

Ähnlich spricht sich Hintze aus (Handb. Min. 1905, 1, 1335). Er sagt von diesen beiden Gesetzen, daß sie »nur in der von Jenzsch gewählten Ausdrucksweise einen Schein von Existenzmöglichkeit erhalten, sonst eder Krystallonomie entbehren«. Andere Verfasser von Compendien erwähnen Jenzschs Zwillingsgesetze nicht.

Heute bin ich anderer Meinung. Messungen und Beobachtungen an einem ausgezeichneten Quarzzwilling, den mir Herr G. Seligmann in Coblenz zur Untersuchung anvertraute, haben Jenzschs Zwickauer Gesetz bestätigt. Ferner haben Studien über Zwillingsbildung und heteroaxiale Verwachsung (Heterozwillinge)<sup>1)</sup> die innere Wahrscheinlichkeit dieses Gesetzes bekräftigt. Es erscheint als interessanter Fall eines Heterozwillings. Letztere Auffassung gilt auch für Jenzschs Zinnwalder Gesetz. Ich halte auch dieses für in sich wahrscheinlich und erwarte dessen Bestätigung durch erneuten Nachweis.

Man ist (mit Unrecht) gewohnt, Jenzschs Angaben nicht ernst zu nehmen. Er war persönlich, wie wissenschaftlich ein Sonderling, der seine eignen Wege ging, unbekümmert darum, ob das, was er tat oder aussagte, anderen lächerlich erschien. Bei ihm mischte sich eine feine Witterung für das Interessante und Wichtige, wie sie den echten Naturforscher auszeichnet, mit einem Mangel an Schärfe. Das Schöne und Neue in seinen Schriften ist gemischt mit Unklarheiten und Widersprüchen. Später, nachdem die Verhältnisse klargelegt waren, erkannte man öfters, daß er vor Andern auf dem rechten Wege war.

1) Diese Zeitschr. 1907, 43, 582.

So ist es auch hier beim Quarz. In der Abhandlung Pogg. Ann. 1867, 130, 350 hat er sein neues Zwickauer Gesetz mit Breithaupts Gesetz der Zwillingsbildung nach  $s = 1$  ( $2P2$ ) vermischt, ohne zu bemerken, daß jedes von beiden einen anderen Neigungswinkel der Hauptaxen verlangt ( $47^{\circ}32'$  gegen  $48^{\circ}53'$ ). In der späteren Abhandlung (Pogg. Ann. 1868, 134, 340) hat er dann beide Gesetze getrennt, desgleichen in der beide Arbeiten zusammenfassenden Publication (Jahrb. Ak. Erfurt 1870; Separat bei Villaret, Erfurt 1870).

So verschieden beide Gesetze der Definition nach sind, so nahe stehen sie sich factisch, d. h. genetisch und praktisch. Weder bei Jenzschs Krystallen, noch bei dem mir vorliegenden ausgezeichneten Zwilling war es möglich durch Messung zu entscheiden, welches von beiden Gesetzen vorliegt. Ja, ich glaube sagen zu dürfen, daß auch die Natur die Scheidung nicht vollzogen hat, daß beide Gesetze zusammenwirken, um das Product zustande zu bringen, das wir vor uns haben.

Es richtet sich die Zone  $[bro]$  des einen Krystalls mit Zone  $[bsq]$  des andern ein, wie es Jenzschs Zwickauer Gesetz verlangt, und zugleich zwei  $s$ -Flächen (unter  $180^{\circ}$  Drehung) mit der Zone  $[sas]$  nach Breithaupts  $s$ -Gesetz. Als Hauptwirkung betrachte ich die erstere, die zweite als schwächere Hilfswirkung. Die erstere halte ich vor der zweiten für befähigt, beide Krystalle (resp. deren Embryonalpartikel) in Zwillingsstellung zu fesseln, letztere als beim Festhalten mitwirkend und zum Zustandekommen des Zwillings beiträgend. Zwischen beiden ein Conflict mit gegenseitig ablenkendem Ausgleich, wie er bei Zwillingsbildungen gewöhnlich ist (vgl. Cerussit, Albit, . . .). Im vorliegenden Fall bewegen sich die Ablenkungen innerhalb der sonstigen Schwankungen der Ausbildung.

**Zwillinge nach einem Doppelgesetz.** Wir haben hier Zwillingsbildung durch Concurrenz und Zusammenwirken zweier Gesetze. Es ist nun nicht tunlich eine Entscheidung zu erzwingen, welches von beiden Gesetzen das wesentliche sei. Auch ist es nicht richtig, zwei Arten von Zwillingen finden und trennen zu wollen, wo die Natur durch Zusammenwirken zweier Einflüsse nur eine Art gemacht hat. Wir haben in solchem Fall einen Zwilling nach einem Doppelgesetz. Die Frage ist, wie man einen solchen benennen soll.

Die **Benennung** kann nach einem der concurrierenden Gesetze gewählt werden. Die Entscheidung, welche Bezeichnung zu wählen sei, mag in das Ermessen des Bearbeiters gelegt werden, sie hängt von der Art der ihm vorliegenden Untersuchung ab, von den genetischen oder formellen (systematischen) Untersuchungen, die ihn gerade leiten.

Analogon. Der Kaiser von Österreich ist zugleich König von Ungarn. In Wien nennt man ihn Kaiser, in Budapest König.

**Zwillinge nach einem Doppelgesetz** sind häufig. Ja man hat solche nach mehr als zwei Gesetzen zugleich. Die meisten, ja fast alle Zwillinge, gestatten eine doppelte Deutung. So die aller Krystallarten, zu deren Flächen parallele Gegenflächen gehören. Wir können z. B. das Spinellgesetz fassen als Zwillingsebene  $p = 1(111)$  oder  $q = \frac{1}{2}(112)$ . Formell sind beide Deutungen gleich berechtigt; genetisch sind beide in Concurrenz, beide wirken zusammen, doch erscheint als Hauptbinder in der Regel  $p = 1$ , während  $q = \frac{1}{2}$  und andere Binder secundieren.

Führen die concurrierenden Gesetze nicht streng zu dem gleichen Resultat, so entstehen Conflict und Ablenkungen.

Will man unseren Quarzzwilling nach dem genetisch Entscheidenden benennen, so ist es ein Heterozwilling mit Deckung von  $b$  und Zone  $[bro]$  mit  $[bsq]$  (vgl. das Proj.-Bild Taf. IX, Fig. 4). Will man ihn formell unter die Drehzwillinge einreihen, so ist  $s = 1$  Zwillingsebene. Die unklare, beide Gesetze vermischende Darstellung in Jenzschs Publication von 1867 entspricht den factischen Verhältnissen, wenn auch nicht unserem Bedürfnis nach Klarheit.

Ein Ausweg, der unfruchtbare Auseinandersetzungen in bezug auf den Namen beseitigt, ist die Benennung nach einem Autor (z. B. Breithaupts Gesetz) oder nach einer Localität (z. B. Zwickauer Gesetz), oder nach einer Krystallart (z. B. Albitgesetz). Durch solche Bezeichnung ist die Deutung nicht präjudiciert. Es ist nur ein Eigenname gewählt. Der Name ist kurz, Beschreibung und Deutung können ausführlich und bei verschiedenem Standpunkt verschieden sein.

**Quarzzwilling nach dem Zwickauer Gesetz.** G. Seligmann in Coblenz, der sich um die Krystallographie schon so viele Verdienste erworben hat, hat das Gesetz wiedergefunden, nachdem es seit Breithaupts und Jenzschs Zeiten verschollen war. Er hat als Zwillingsebene  $s = 1(2P2)$  erkannt (also Breithaupts Gesetz). Wie es sich damit genauer verhält, möge im folgenden dargestellt werden. Das Gesetz zeigte sich an einer prächtig ausgebildeten Krystallgruppe der Seligmannschen Sammlung. Der Fundort ist nicht sicher, doch stammt sie nach Lacroixs Meinung höchst wahrscheinlich aus dem Dauphiné.

Herr Seligmann hatte die Güte, mir das Stück zum krystallographischen Studium anzuvertrauen, wofür ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet bin.

**Beschreibung und Abbildung.** Taf. IX, Fig. 4 stellt die Gruppe möglichst naturgetreu dar. Sie besteht aus zwei Hauptindividuen I und II. Diese sind zusammen 55 mm lang, 47 mm breit, 5 mm dick, also stark abgeplattet, so wie die Japaner Zwillinge. Diesen ist die Gruppe

ähnlich, unterscheidet sich aber durch den kleineren Winkel zwischen den Hauptaxen.

In den beiden Hauptindividuen **I** und **II** fällt die eine Prismenfläche  $b = 0\infty$  nicht nur der Richtung nach zusammen, sondern auch auf der Vorder- und Rückseite in eine Ebene. Nach dieser Fläche  $b$  sind beide Individuen ausgeplattet. Auf sie projiziert ist die Zeichnung Fig. 4 ausgeführt. Über die Grenze beider Individuen hinaus, die man im durchfallenden Licht gut erkennt, schieben sich Blätter von **I**, dem größeren Individuum, auf der Vorder- und Rückseite eine Strecke weit über das kleinere Individuum **II** hin, dieses wie eine Scheide umschließend.

Die gleiche Erscheinung des umhüllenden Übergreifens über die Zwillingsgrenze beobachten wir auch bei den Japaner Zwillingen, desgleichen bei dem unten zu beschreibenden Japaner Zwilling aus dem Dauphiné. Auch bei Sapphirzwillingen aus Ceylon zeigt sich diese Erscheinung. Es möge hervorgehoben werden, daß in diesen Beispielen (vielleicht überhaupt jedesmal) Teile des größeren, stärkeren Individuums das kleinere, schwächere umhüllen, wenn auch zugleich ein gegenseitiges Übergreifen beobachtet wird. Ein eingehendes Studium dieses Übergreifens sowohl am Quarz als an anderen Krystallarten erscheint als eine interessante Aufgabe. Hier möge diese Andeutung genügen.

Auf den Hauptindividuen (**I** und **II**) sitzen kleinere, teils regelmäßig, teils unregelmäßig verwachsen. Vier derselben (**III—VI**) sind in Fig. 4, Taf. IX abgebildet.

**Individuum III** sitzt zu äußerster Dünne abgeplattet auf **I**. Seine Dimensionen sind:  $8 : 8 : 0,5$  mm. **III** ist mit **II** gleich orientiert, bildet also mit **I** die gleiche Zwillingungsverwachsung nach dem Zwickauer Gesetz, trotzdem **II** und **III** sich nicht berühren. Ob wohl nach **II** orientierte Teilchen **I** innerlich durchsetzen und so die Verbindung zwischen **II** und **III** herstellen?

**Individuum IV** und **V** sind zwei gleich gerichtete, aber nicht zusammenhängende Krystalle. Es liegt auch hier die Frage vor, ob nicht mit **IV** und **V** gleich gerichtete Teilchen im Innern von **I** die Verbindung zwischen **IV** und **V** herstellen. **IV** und **V** sind nicht stark abgeplattet. Ihre Dimensionen sind: **IV** =  $13 : 2 : 4$  mm; **V** =  $5 : 4,5 : 0,3$  mm. Ihre Hauptaxen bilden mit der von **I** einen Winkel von  $79^\circ$ — $80^\circ$ . **IV** und **V** bilden einflächige Verwachsung mit **I**.

**Individuum VI**. Klein; sitzt zur Papierdünne ausgeplattet mit einer  $b$ -Fläche parallel gerichtet auf der großen  $b$ -Fläche von **II**. Dimensionen:  $4,5 : 4 : 0,4$  mm. Die Hauptaxen von **VI** und **II** bilden einen Winkel von  $79^\circ$ — $80^\circ$ . Wir haben also auch hier einflächige Verwachsung.

**Verwachsung von I und II. Zwickauer Gesetz. Heterozwilling.**  
Wie bereits erwähnt bietet diese Verwachsung ein besonderes Interesse. Sie gestattet zwei Auslegungen:

**A. Zwillingsebene  $s = 1$ . Drehung  $480^\circ$ .**

**B. Decken von Zone  $[bro]$  von I mit Zone  $[bsq]$  von II.**

Nach Auslegung **A** haben wir einen Zwilling im üblichen Sinn (Homozwilling), nach **B** einen Heterozwilling<sup>1)</sup> (hetero-axialen Zwilling).

Beide Deutungen sind principiell stark verschieden. Praktisch, d. h. in bezug auf die gegenseitige Lage beider Individuen, stehen sie einander so nahe, daß die Messung eine sichere Entscheidung im vorliegenden Fall nicht gebracht hat. Wir haben in beiden Fällen Zusammenfallen der Prismenfläche  $b$ .

Bei Deutung **A**. Neigung der Hauptachsen:  $48^\circ 53'$ ,  
- - - **B**. - - -  $47^\circ 43'$ .

Die Messung ergab, je nach dem Gewicht, das wir den Einzelpositionen beilegen, im Mittel  $47^\circ 24'$  oder  $48^\circ 49'$ .

Die Unsicherheit im Messungsergebnis trotz der vorzüglichen Ausbildung hat mehrere Ursachen:

1. Größe der Krystalle. Bei so großen Individuen sind die Reflexe selten einheitlich.
2. Gegenseitige Beeinflussung an der Grenze.
3. Conflictablenkung nahezu gleicher Richtungen beider Individuen.

Die Beziehung beider Deutungen **A** und **B** dürfte aus Taf. IX, Fig. 4 am besten zu übersehen sein. Das Bild gibt eine stereographische Projection des Quarz mit der beiden Individuen gemeinsamen Fläche  $b_2$  als Polfläche. Es ist dieselbe Aufstellung, in der die Messung ausgeführt wurde.

Es erfordert:

**Deutung A.** Drehung um  $b_2$  bis  $s_6$  nach  $s_1$  kommt,  $s_4$  nach  $s_5$ .  
Drehung:  $48^\circ 53'$ .

Verknüpfen ist  $b_2$ . Deckflächen  $s_1 s_6$  und  $s_4 s_5$ .

Ferner decken sich nahezu:

$r_2$  mit  $s_3$ ;  $s_3$  mit  $r_2$ ,

denn es ist der Zonenwinkel  $47^\circ 43'$  nahe dem Drehwinkel  $48^\circ 53'$ . Außerdem ist  $b_2 r_2 = 38^\circ 43'$  nahe  $b_2 s_2 = 37^\circ 58'$ . Ferner decken sich nahezu:

Zone  $[s_6 b_1 r_2]$  mit Zone  $[s_1 q_1 r_2]$ ,

Zone  $[b_2 r_2 o_1]$  mit Zone  $[b_2 s_3 q_3]$ .

**Deutung B** erfordert: Drehung um  $b_2$  bis Zone  $[b_2 r_2 o_1]$  in Richtung  $[b_2 s_3 q_3]$  kommt. Drehung  $47^\circ 43'$ .

<sup>1)</sup> Über Heterozwillinge vgl. diese Zeitschr. 1907, 48, 582.

Es decken sich genau: Zone  $[b_2 s_2 \varrho_1]$  mit Zone  $[b_2 r_2 \varrho_1]$   
 und -  $[b_2 r_2 \varrho_1]$  - -  $[b_2 s_3 \varrho_3]$ .

Ferner decken sich nahezu:  $s_2$  mit  $r_2$  und  $r_2$  mit  $s_3$ ,  
 sowie: Zone  $[s_6 b_1 r_2]$  mit Zone  $[s_1 \varrho_1 r_2]$ .

Es sind in beiden Fällen dieselben Flächen und Zonen. Nur, was im einen Fall genähert ist, sollte im anderen streng sein. Es liegt aber der Unterschied zwischen genähert und streng innerhalb der Grenzen der Schwankung der Einzelpositionen, ja der einzelnen Reflexe der gleichen Fläche, so daß die Messung eine Entscheidung nicht bringt.

Es fragt sich nun, was haben wir als das Genetisch-bestimmende anzusehen?

Jedenfalls haben wir als erste und wichtigste Verknüpfung der Embryonalpartikel I und II das Anheften und Einrichten von  $b_2$ . Es bleibt dann noch eine Drehung um  $b_2$  bis zum Einschnappen einer zweiten Richtung. Es fragt sich nun: Ist das Bestimmende zum Einrichten (Richtung des Einschnappens) die Fläche  $s_1$  mit  $s_6$  oder die Zone  $[b_2 \varrho_1]$  mit  $[b_2 r_2]$ ? In beiden Fällen unter Beihilfe der Zonen  $[s_6 r_2]$  mit  $[s_1 r_2]$ .

Ich vermute, das Fesselnde beim Einschnappen sind die Zonen  $[b_2 \varrho_1]$  mit  $[b_2 r_2]$ , d. h. es ist genetisch die Deutung B anzunehmen. Ist das so, so haben wir Bindung durch Einrichten ungleicher Zonen, d. h. einen Heterozwilling.

**Begründung.** Als Grund für diese Ansicht mag gelten, daß, soweit die Erfahrung (beim Quarz, wie bei anderen Krystallarten) reicht, Binder stets die Hauptflächen und Hauptzonen sind, nicht untergeordnete Flächen und Zonen. Es ist aber  $s$  eine abgeleitete und schwache Form. Sie fehlt z. B. vollständig an der vorliegenden Gruppe. Die Hauptflächen des Quarz sind  $br\varrho$ , die Hauptzonen  $[bb]$ ,  $[br]$ ,  $[b\varrho]$ .

Ist das so, so sind bei allen bekannten Zwillingsgesetzen des Quarz die entscheidenden Binder nur  $br\varrho$ . Bei Drehung um Axe  $\perp b_2$  um  $47^\circ 43'$  fällt Zone  $[b_2 \varrho_1]$  in  $[b_2 r_2]$ . Bei weiterer Drehung im gleichen Sinn um  $47^\circ 43'$  fällt Zone  $[b_2 \varrho_1]$  in  $[b_2 \varrho_3]$ ; wir haben das Japaner Gesetz.

**Analogon.** Bei den Feldspatzwillingen aller Gesetze sind die entscheidenden Binder  $P = 0$  und  $M = \infty$ .<sup>1)</sup> Beim Bavenoer Gesetz haben wir Verknüpfung durch Einrichtung der Zone  $[PM]$  unter heteroaxialer Verwachsung von  $P$  mit  $M$ . Drehung um  $90^\circ$  um Kante  $[PM]$  macht den Bavenoer Zwilling. Nochmalige Drehung um  $90^\circ$  im gleichen Sinne macht den Manebacher Zwilling. Beides kommt zusammen vor, ja wir haben Vierlinge, in denen je zwei benachbarte Orthoklas-Individuen in Bavenoer Stellung sind und jedes zum dritten in Manebacher Stellung.

Es wäre von Interesse, auch Quarze zu finden, in denen sich das Zwickauer und das Japaner Gesetz in gleicher Weise vereinigen.

1) Vgl. diese Zeitschr. 1898, 29, 368—371.

Beachtenswert ist folgende Bemerkung von Jenzsch (Üb. d. am Quarz vork. Ges. regelm. Verwachs. Erfurt 1870, S. 5):

»Für die Charakteristik dieser sieben Gesetze war es nicht nötig, zu complicierten Flächenausdrücken Zuflucht zu nehmen, die gewöhnlich am Quarz vorkommenden Gestalten, nach denen auch die Blätterbrüche gehen, Dihexaëder und die gewöhnliche Quarzsäule, sind dazu ausreichend.«

Er führt also alle Zwillingbildungen des Quarz samt den Spaltungen auf unsere Primärknoten  $b = 0\infty$  und  $r\varrho = \pm 10$  zurück. Damit hat er das Richtige getroffen.

In der Schrift des Verfassers »Über die Zwillingsgesetze des Quarz«<sup>1)</sup> findet sich der Passus:

»Die Tabelle zeigt als einzige Binder  $br\varrho$  und die daraus gebildeten Zonen. Betrachten wir das gnomonische Bild Taf. 2, Fig. 3, so erkennen wir, daß durch obige Zwillingsgesetze alle Möglichkeiten solcher Deckung erschöpft sind. Ist diese Vorstellung richtig, so kennen wir die Zwillingsgesetze des Quarz bereits alle. Wir können auch unmittelbar ihre Rangordnung beurteilen.«

Auch nach den nun gewonnenen neuen Erfahrungen bleibt dieser Satz bestehen. Nur treten zu den alten Zwillingen (Homozwillingen) Heterozwillinge, auch diese mit den Verknüpfen  $br\varrho$ . Bei dem Zwickauer Gesetz so, daß sich Zone  $[b\varrho_1]$  mit  $[br_2]$  deckt. Jenzschs Zinnwalder Gesetz, bei dem sich  $b$  mit  $r$  deckt, bedarf noch der Bestätigung, die ich nun als wahrscheinlich ansehe. Wir haben für die Zwillinge des Quarz jetzt folgende drei Gruppen:

Zwillingsgesetze des Quarz.

Gruppe	Drehaxe	Dreh-ebene	Ein-schnappen	Dreh-winkel	Wink. der Haupt-axen	Name des Gesetzes	Autor	Bemerkungen
I	A —	—	—	—	0	Brasilien		eigentl. Parall.-Verw. ungleicher Kryst.
	B —	bb	alle bb; alle r mit $\varrho$	600 0'	0	Dauphiné		—
II Homo-zwill.	C b	—	$\varrho_1 r_6$ mit $\varrho_3 r_4$	84 33	84 33'	Japan	C. S. Weiß	—
	D {	—	[bro] mit [qrs]	180 0	76 26	Griesental	Gdt.	beide Gesetze fallen zusammen
	E —	bro	$r_2$ mit $\varrho_5$	76 26	76 26	Reichenstein	G. Rose	
		bro	$\varrho_1 \varrho$ mit $r_6 r_4$	64 50	64 50	Sardinien	Q. Sella	—
III Hetero-zwill.	F {	—	[bsq] mit [bro]	47 43	47 43	Zwickau	G. Jenzsch	beide Gesetze fallen zusammen
	G s	—	$s_1$ mit $s_4$	180 0	48 53	—	A. Breith.	
	G —	bro	$r_2$ mit $b_2$	38 43	38 43	Zinnwald	G. Jenzsch	noch nicht sicher

<sup>1)</sup> Min.-petr. Mitt. 1905, 24, 480.



**Zusammenfassung.** Durch vorliegende Untersuchung ist Jenzschs Zwickauer Gesetz gesichert und sein Verhältnis zu Breithaupts  $\alpha$ -Gesetz klargelegt. Es ist ein interessantes Beispiel für einen Heterozwilling und zugleich für ein Doppelgesetz. Die vorliegende schöne Seligmannsche Gruppe zeigt das Zwickauer Gesetz zweimal und trägt damit in sich die Bestätigung. Sie gibt ferner ein Beispiel der Abplattung und des Übergreifens des stärkeren Krystals über den schwächeren, sowie ein dreifaches Beispiel einflächiger Verwachsung.

## 2. Zwillling (Japaner Gesetz) und einflächige Verwachsung von La Gardette (Dauphiné).

(Mit Taf. IX, Fig. 2 und 3.)

Ich erhielt die interessante Gruppe durch Herrn Factor W. Maucher, Vorstand der kgl. Mineralien-Niederlage zu Freiberg i. S. Taf. IX, Fig. 2 und 3 geben ein möglichst naturgetreues Bild der Gruppe von vorn und hinten. Sie besteht aus drei Individuen (I, II, III) in regelmäßiger Verwachsung.

**Krystall I und II** bilden einen Zwillling nach dem Japaner Gesetz. Die Gruppe ist dadurch eigenartig, daß das kleinere Individuum II im Innern (etwa in der Mitte) des größeren Krystalles ansetzt und von da keilförmig weiter gewachsen ist unter beständig fortschreitender Umhüllung durch I. I hat das untere Ende von II wie eine Scheide eingeschlossen. Die Durchsichtigkeit der wasserhellen Krystalle gestattet die Abgrenzung von II im Innern von I deutlich zu sehen, sie ist in der Figur wiedergegeben. Auf eine solche Umhüllung des kleineren Individuums durch das größere wurde oben (S. 444) hingewiesen. Es dürfte hierin ein allgemeineres genetisches Gesetz stecken, das eines eingehenden Studiums bedarf. Es besteht eine Relation zwischen Größe des Krystals und Wachstumsgeschwindigkeit. Ob etwa die Menge des in der gleichen Zeit Abgesetzten proportional ist der Masse oder der Oberfläche des bereits Festsitzenden? Das wäre experimentell zu prüfen.

**Kryst. II** ist jünger als I. Er setzte an, als I bereits bis zur Höhe von II gewachsen war<sup>1)</sup>. Damals dürfte I oben von der Pyramide  $rq$  begrenzt gewesen sein, auf der II sich ansetzte. Dafür spricht der Wachstumskegel von II im Innern von I, dessen untere Grenze etwa in der Richtung der Kante  $rq$  (I) verläuft und dessen Gestalt bedingt ist durch den Streit von I und II um die neuen Partikel an der jeweiligen Grenze.

Ferner ist beachtenswert die einseitige Ausbauchung von Krystall I unter dem Einfluß von II, während die entgegengesetzte Seite gerade ist.

<sup>1)</sup> Über nachträgliches Ansetzen in Zwillingsstellung und Sprossenbildung vergl. Jahrb. f. Min. usw. 1902, Beil.-Bd. 15, 573 ff.

Durch das Zusammenwirken beider Krystalle hat sich in der Nähe von **II** auf **I** mehr Quarzsubstanz abgesetzt, als auf der anderen Seite. Es ist eine andere Erscheinungsform derselben Wirkung, die die Zwillinge abplattet.

Die vordere *b*-Fläche von Krystall **I** ist (abgesehen von der Streifung) fast eben. Immerhin zeigt sie eine schwache Verdickung, da wo Krystall **II** darunter steckt und zwar in ihrer ganzen Breite. Auch diese Erscheinung ist beachtenswert. Sie ist verursacht durch die gemeinsame Attraction beider Krystalle beim Absatz zutretender Partikel.

Bemerkenswert ist endlich die gleichmäßige einseitige Ausbildung von *r* an beiden Krystallen. Auf der Vorderseite, auf der Krystall **III** sitzt (Fig. 2, Taf. IX) sind beide *r* klein, *ρ* minimal. Auf der Rückseite dagegen (Fig. 3) sind die beiden *ρ* klein, *r* dagegen sehr groß, fast allein herrschend. Diese einseitige Ausbildung ist bei den Dauphiné-Quarzen häufig. Dieselbe zeigen übereinstimmend **I** und **II** und zwar auf der gleichen Seite. Es besteht also auch hierin eine gegenseitige Beeinflussung der beiden zum Zwilling verbundenen Individuen.

**Kryst. III** sitzt mit einer Fläche *b* eingerichtet auf **I**, was die Messung bestätigt. Die Hauptaxen zeigen eine Neigung von  $60^{\circ}40'$ . In dieser Neigung ist eine Gesetzmäßigkeit nicht zu finden. Wir haben also hier einen Fall einflächiger Verwachsung. Krystall **III** ist abgeplattet durch Ausbreitung in der mit **I** gemeinsamen Fläche *b*. Auch ist **III** ein wenig in **I** eingesenkt. Das heißt Krystall **I** ist während der Bildung des jüngeren **III** selbst noch weiter gewachsen. Das war zu erwarten, da beide aus der gleichen Substanz bestehen.

Heidelberg, October 1907.

---

# XXX. Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie.

Von

B. Goßner in München.

---

## Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung bildet einen Versuch, die Erscheinungen, welche mit dem Isomorphismus zusammenhängen, auf eine einheitliche Grundlage, welche das Wesen der Isomorphie bildet, zurückzuführen, um so zu einer Begriffsbestimmung der Isomorphie zu gelangen, welche unsere Kenntnisse ohne Widersprüche zu erklären gestattet. Zu diesem Zwecke werden innerhalb des Rahmens eines historischen Überblickes die einzelnen bisherigen Erfahrungen geprüft, insbesondere hinsichtlich der Frage, ob sie genügend sicher gestellt sind, um Schlüsse auf das Wesen der Isomorphie zu ermöglichen. Hierbei hat sich ergeben, daß einige aufgestellte Behauptungen über die Volumverhältnisse, speciell über die Volumverhältnisse bei isomorphen Körpern in Mischkrystallen, als nicht bewiesen gelten müssen. Es ist dies die Behauptung, daß die beiden Componenten ohne Volumenänderung in einen Mischkrystall eintreten, eine Auffassung, die anscheinend ziemlich allgemein Anerkennung gefunden hat, obwohl sie nicht bewiesen ist. Ich habe früher<sup>1)</sup> die als Stütze für diese Behauptung dienenden Beispiele, deren Untersuchung wir Retgers verdanken, berechnet unter der Voraussetzung, daß ein Ausgleich der Molekularvolumina stattfinde, also unter der Annahme geringer Volumenänderungen innerhalb der Grenzen der beiden sehr ähnlichen Molekularvolumina. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung war dieselbe wie bei der Berechnung von Retgers. Also sind immerhin gewisse Volumenänderungen nicht ausgeschlossen. Diese Möglichkeit muß hier nochmals besonders betont werden, wenn es früher nicht ausdrücklich genug geschehen sein sollte. Die endgültige Entscheidung dieser Möglichkeit geringer Volumenänderung innerhalb der Grenzen der Molekularvolumina wird unsere Vorstellungen über die Isomorphie wesentlich beeinflussen.

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1907, 43, 130.

In den Krystallen haben wir räumliche Gebilde. Ein Vergleich der Volumina entsprechender Teile wird den ersten Anhalt bieten, um Verschiedenheiten zwischen verwandten Gebilden, wie sie die isomorphen Krystalle darstellen, verfolgen zu können. Zu diesem Zwecke hat man den Begriff des Molekularvolumens, d. i. den Quotienten  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spec. Gew.}}$  eingeführt. So lange wir über die Größe des Moleküls in Krystallen noch nicht genügend unterrichtet sind, erscheint der Vergleich des Molekularvolumens zweier ganz verschiedener Krystalle wenig aussichtsreich. Anders bei isomorphen Körpern. Bei diesen müssen wir, um einen etwas vagen Ausdruck zu gebrauchen, analoge Zustände in den Krystallen annehmen. Deshalb stehen die Quotienten  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spec. Gew.}}$  bei zwei isomorphen Krystallen im Verhältnis der wirklichen Volumina der einzelnen Moleküle; deswegen haben wir bei isomorphen Körpern in der Größe des Molekularvolumens eine vergleichbare Eigenschaft, woraus sich die Bedeutung des Molekularvolumens für Fragen der Isomorphie ergibt. Im folgenden soll auch nach dieser Richtung ein Beitrag geliefert werden.

Wie erwähnt, sind Volumänderungen zweier Componenten in einem isomorphen Mischkrystalle innerhalb gewisser Grenzen mit den bisherigen experimentellen Untersuchungen ganz gut in Einklang zu bringen. Daraus ergibt sich zugleich die Schwierigkeit, solche Schwankungen innerhalb enger Grenzen überhaupt nachweisen und die Frage, ob im Mischkrystalle Contraction und Dilatation stattfindet oder nicht, durch quantitative Messungen beantworten zu können. Im folgenden glaube ich aber doch für ein Beispiel den Nachweis wahrscheinlich machen zu können, daß tatsächlich eine oder vielleicht auch beide Componenten nicht mit demselben Molekularvolumen, das sie im reinen Zustande besitzen, im Mischkrystalle vorhanden sind. Es ist dies das Salzpaar  $\text{SiF}_6\text{Co}.6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SiF}_6\text{Cu}.6\text{H}_2\text{O}$ . Das spezifische Gewicht der Mischkrystalle weicht so stark ab von dem Werte, der sich nach dem Gesetze der reinen Additivität des spezifischen Gewichtes von Mischkrystallen berechnet, daß eine Erklärung nur dadurch möglich erscheint, daß man in diesem Gesetze nur eine Annäherung sieht. Diesen einzelnen Fall möchte ich aber auch gegenüber dem Entdecker dieses Gesetzes, einem Forscher wie Retgers, gar nicht benutzen zur Ableitung einer Gesetzmäßigkeit. Es werden sich auch schwer weitere Fälle finden, die eine Entscheidung der Frage durch Untersuchung der Dichte einer Mischungsreihe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ermöglichen, da hierbei Volumenänderungen nachzuweisen nur bei großem Unterschiede im Molekularvolumen in Aussicht steht. Deswegen sind wir auf indirecte Schlußfolgerungen angewiesen.

Darum sollen weitere Mischversuche, die ich in größerer Anzahl an-

stellte, Anhaltspunkte über die Beziehung zwischen Volumen und Mischbarkeit ergeben. Es wurde eine größere Anzahl von Fällen gefunden, deren Mischungsreihe, trotzdem directe Isomorphie vorliegt, eine mehr oder minder große Lücke aufweist. Damit hoffe ich endgültig die Streitfrage nach der Möglichkeit von Lücken in der Mischungsreihe bei directer Isomorphie dahin entschieden zu haben, daß tatsächlich auch bei directer Isomorphie solche Lücken möglich sind. Zugleich ergab sich, daß die Lücke immer dann sich einstellt, wenn die Molekularvolumina der beiden zu vergleichenden Körper größere Unterschiede aufweisen. Damit tritt das Volumen in nahe Beziehung zur isomorphen Mischbarkeit.

Davon ausgehend soll mit Berücksichtigung der übrigen sicher gestellten Erscheinungen versucht werden, den Begriff der Isomorphie so zu fassen, daß er mit allen Tatsachen in Einklang zu bringen ist. Das Gesetz der Additivität des specifischen Gewichtes der Mischkrystalle ist nur als angenähertes Gesetz als bewiesen zu erachten. Gewisse Volumenänderungen, etwa solche innerhalb der Differenz der Molekularvolumina der beiden isomorphen Körper, sind nicht als ausgeschlossen bewiesen. Ich werde vielmehr versuchen darzutun, daß solche Volumenänderungen höchst wahrscheinlich sind und daß ihre Annahme eine befriedigendere Erklärung bietet als die Annahme einer absoluten Constanz dieser Volumina, die ja ebenfalls nicht bewiesen ist. Diese Annahme der absoluten Constanz der Volumina, also die Annahme der strengen Gültigkeit des Gesetzes der Additivität des specifischen Gewichtes, trat immer in den Vordergrund, wenn man eine Vorstellung von den isomorphen Mischkrystallen gewinnen wollte. Die angeknüpften Schlußfolgerungen müßten hiernach wesentlich geändert werden.

## **Zur Entwicklung der Lehre von der Isomorphie.**

### **Begriff und Bedeutung der Isomorphie.**

Betreffs des Begriffes der Isomorphie besteht nicht immer volle Übereinstimmung. Die Abweichung wechselt mit dem Standpunkte, von dem aus die Definition erfolgt. Doch existiert eine große Anzahl von Körpergruppen, die wir übereinstimmend ohne Bedenken unter unseren jetzigen unsicheren Begriff zusammenfassen. Bei diesen Gruppen von isomorphen Körpern haben wir als gemeinsame Kennzeichen ähnliche Krystallform im gleichen Systeme, chemische Analogie und die Fähigkeit, in wechselnden Mengen ohne Bildung bestimmter molekularer Verbindungen zusammenkrystallisieren zu können.

Die besondere Betonung der ersteren Eigenschaft, der geometrischen Ähnlichkeit, gab Veranlassung, einige besondere Arten der Isomorphie einzuführen. So spricht Brooke<sup>1)</sup> von geometrischer Isomorphie (Isogonismus) und meint damit eine

1) Phil. Trans. 1857, S. 29.

zufällige Ähnlichkeit der äußeren Krystallform ohne eine innere gemeinschaftliche Ursache derselben. Mit eigentlicher Isomorphie hat diese zufällige Ähnlichkeit der Krystallform, die durch keinerlei verwandtschaftliche chemische Beziehungen bedingt ist, nichts zu tun, weswegen eine eigene Bezeichnungsweise überflüssig erscheint; sie hat sich auch nicht eingebürgert.

Die Bezeichnung »Homöomorphie« wollen C. F. Naumann und A. Breithaupt<sup>1)</sup> an Stelle von Isomorphie, da letztere Bezeichnung eigentlich Gleichheit der Gestalt einschließe. Isomorphie wäre also, wie auch Knop<sup>2)</sup> meint, streng genommen nur im kubischen Systeme möglich. Bei den übrigen Systemen war eine Verschiedenheit der Formen innerhalb gewisser Grenzen bald erkannt worden. Der Grad der Ähnlichkeit, wie er in den Winkeln zum Ausdrucke kommt, kann ein sehr wechselnder sein. Es ist vielleicht nicht unangebracht, eine isomorphe Reihe mit besonders großer Verschiedenheit der Winkel hier anzuführen; es sind dies die Trihalogenide der Alkalien<sup>3)</sup>:

<i>CsBr.Br<sub>2</sub></i>	<i>RbCl.Br<sub>2</sub></i>	<i>RbBr.BrJ</i>	<i>RbCl.BrJ</i>	<i>RbCl.ClJ</i>
(011):(0 $\bar{1}$ 1) = 98°44'	96°58'	98°40'	99°40 $\frac{1}{2}$ '	100°13'
(400):(4 $\bar{1}$ 0) 69 0	70 0 ca.	70 58	72 2 ber.	72 34 ber.

Man sieht, die Winkelschwankungen können recht bedeutende sein. Aber die Bezeichnung Isomorphie können wir um so mehr beibehalten, als sie für eine vollkommene Gleichgestaltigkeit nie in Frage kommen wird, da es eine solche nicht gibt. Die besondere Hervorhebung des kubischen Systemes ist nämlich streng genommen nicht richtig, sobald man auch die Größe entsprechender Raumteile in Betracht zieht. Im kubischen Systeme besteht zwar Gleichheit der Winkel, aber entsprechende Raumteile sind bei isomorphen Substanzen nicht gleich groß wegen des Unterschiedes im Molekularvolumen; die Größen entsprechender Raumteile, etwa zweier Würfel mit gleich vielen Molekülen, stehen im Verhältnis der Molekularvolumina<sup>4)</sup>. Es sind also auch hier Dimensionsverschiedenheiten der Grundform vorhanden, wenn auch nicht der Richtung, so doch der Größe nach.

Bei Einigung über die drei oben genannten Charakteristika besteht auch Einigung über die Frage, ob Isomorphie in einem bestimmten Falle vorliegt. Doch enthält deren Aufzählung noch keine Definition, welche die Erscheinungen einheitlich erklärt; fehlen uns doch z. B. noch sichere Vorstellungen über den Bau eines Mischkrystalles. Die Unsicherheit hängt aufs innigste zusammen mit unserer Kenntnis des krystallisierten Zustandes, die gerade in wesentlichen Punkten noch lückenhaft erscheint. Es gilt dies besonders hinsichtlich zweier Erscheinungen, nämlich hinsichtlich des Verhältnisses zwischen amorphem (gasförmigem oder flüssigem) und krystallisiertem Zustande und deren Übergang in einander, und dann hinsichtlich der Größe der Moleküle im Krystalle. Beide Erscheinungen laufen auf die

<sup>1)</sup> Breithaupt (Erdmann und Schweigger, Journ. f. prakt. Chemie 4, 349; Neues Jahrb. f. Min. usw. 1835, 530) erwähnt, daß Naumann die Bezeichnung vorgeschlagen hat.

<sup>2)</sup> System der Anorganographie, Leipzig 1876, S. 165.

<sup>3)</sup> Penfield, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1892, 1, 85 und 442.

<sup>4)</sup> Z. B. äquivalente Würfel von  $NH_4Cl$  und  $NH_4Br$  stehen ihrer Größe nach im Verhältnis 34,7 : 43,4 oder  $NH_4J : KJ = 57,9 : 53,0$  (Nachweis der Isomorphie durch Mischversuche. Goßner, diese Zeitschr. 1905, 40, 69).

Frage hinaus, ob den Aufbau eines Krystalles besondere Kräfte, verschieden von denen im gasförmigen, bez. gelösten Zustande, bewirken oder ob die gewöhnlichen Definitionen der Molekulartheorie ohne weiteres Rechenschaft vom Krystallbegriffe zu geben vermögen. Die Vorstellungen wechselten im Laufe der Zeit, je nach dem Stande der Kenntnisse der möglichen Aggregatzustände und deren Beziehungen.

Hinsichtlich des Verhältnisses des amorphen und krystallisierten Zustandes, insbesondere hinsichtlich des Überganges beider in einander, bestehen vorwiegend zwei Gruppen mit gegenteiligen Anschauungen. Die eine Anschauung besteht darin, daß, ähnlich wie beim Übergange flüssig-gasförmig, ein kontinuierlicher Übergang krystallisiert-amorph anzunehmen sei. In dieser Richtung haben sich Ostwald<sup>1)</sup>, Planck<sup>2)</sup> u. a. ausgesprochen. Wie man dazu gekommen ist, nur mehr zwischen krystallisiertem und amorphem Zustande zu unterscheiden, so müßte man als Folge der obigen Annahme auch jeden wesentlichen Unterschied zwischen krystallisiert und amorph fallen lassen; beide wären nur graduell verschieden. Gegenüber dieser Auffassung haben andere, so Tammann<sup>3)</sup>, Roozeboom<sup>4)</sup> mit Recht entgegengehalten, daß gerade die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung im krystallisierten Zustande einen wesentlichen Unterschied gegenüber dem amorphen Zustande bedinge. Tammann unterscheidet zwei wesentlich verschiedene Zustände, den isotropen und anisotropen. Lehmann<sup>5)</sup> ist sogar noch weiter gegangen, wenn er mit Einschluß des Polymorphismus sich äußert: »Kein Stoff kann in mehreren polymorphen Modificationen auftreten; kein Stoff besitzt eine krystallisierte und eine amorphe Modification; kein Stoff besitzt drei Aggregatzustände.« Die verschiedenen Zustände sind nach Lehmann alle stofflich verschieden. Diese stoffliche Verschiedenheit kann durch eine gewisse Art der Isomerie bedingt sein; eine Andeutung gibt Lehmann durch die Bezeichnung »physikalische Isomerie«.

Der Unterschied zwischen amorph und krystallisiert kann nicht allein auf der Structur beruhen; die letzte Ursache bildet eine wesentliche Verschiedenheit, die einen kontinuierlichen Übergang ausschließt. Diese Verschiedenheit besteht darin, daß im krystallisierten Zustande die Moleküle

---

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 2, 2. Teil, 393, glaubt bei flüssigen Krystallen eine Annäherung an den kritischen Punkt constatieren zu können. »Mir scheint die angemessenste Auffassung dieser merkwürdigen Verhältnisse die zu sein, daß wir es mit Stoffen zu tun haben, welche schon bei gewöhnlichem Drucke ihrem kritischen Punkte sehr nahe kommen. Deshalb ist der größte Teil der Unterschiede zwischen fest und flüssig bereits geschwunden . . .«.

2) Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1905, S. 18.

3) Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 5.

4) Die heterogenen Gleichgewichte I, Braunschweig 1901, S. 80.

5) Flüssige Krystalle, Leipzig 1904, S. 210.

eine bestimmte Richtkraft besitzen und zwar eine solche Richtkraft, welche im allgemeinen einen Aufbau nach einem regelmäßigen Punktsysteme bedingt, im Gegensatze zum amorphen Zustande. Ein kontinuierliches Verlieren dieser Richtkraft kann man sich nicht recht vorstellen, ebensowenig, wie die Abhängigkeit der Eigenschaften eines Krystalles von der Richtung allmählich verschwinden soll. Die Erscheinung der Polymorphie ist ebenfalls am besten zu erklären bei Annahme einer discontinuierlichen Änderung der Summe der Richtkräfte, bei kontinuierlichem Übergange fest-flüssig kann man das Auftreten dieser neuen durch ihre Energie verschiedenen Form nicht erwarten. In den flüssigen Krystallen müssen wir ebenfalls noch das Vorhandensein von Richtkräften annehmen, die ebenso sprungweise verschwinden wie die Richtkräfte in den mehr stabilen krystallisierten Gebilden. Eine chemische Polymerisierung allein kann nicht die Ursache der Krystallbildung sein, da dadurch Richtkräfte nicht entstehen. Im Einklange mit dieser Auffassung haben auch Versuche von Hulett<sup>1)</sup> und Schenck<sup>2)</sup> keine Anhaltspunkte geliefert für die Ostwaldsche Auffassung der flüssigen Krystalle.

Auch wenn man von der Zähigkeit absieht, bestehen doch noch recht merkwürdige Unterschiede der flüssigen Krystalle gegenüber den gewöhnlichen festeren Krystallen und eine gewisse Annäherung an die gewöhnlichen Flüssigkeiten. Die flüssigen Krystalle besitzen sehr weit gehende gegenseitige Löslichkeit<sup>3)</sup> und auch großes Lösungsvermögen für andere organische Substanzen. Die Dielektricitätsconstante ist in der krystallinisch-flüssigen und isotropflüssigen Phase bei den untersuchten Beispielen sehr ähnlich und ziemlich groß, während sie im festen Zustande ganz allgemein wesentlich kleiner ist. Auch ist die Klärungswärme nur sehr gering, besonders gegenüber der Verflüssigungswärme, was auf geringe Energieunterschiede hindeuten würde. Trotzdem befinden sich nach den Ergebnissen der Versuche von Hulett und Schenck die flüssigen Krystalle ebensowenig in der Nähe eines kritischen Punktes wie die gewöhnlichen Krystalle. Der Unterschied ist nur ein gradueller; das Gemeinsame ist die Richtkraft, die nur unter Discontinuität verschwinden kann. Die Annäherungen an die isotropen Flüssigkeiten hängen anscheinend nur mit der Zähigkeit zusammen, bei der ja Unterschiede denkbar sind; die Verschiebbarkeit der Teilchen kann der von Flüssigkeiten nahe kommen, ohne Identität der Molekularbeschaffenheit und ohne daß der wesentliche Unterschied gegenüber einer eigentlichen Flüssigkeit, die Richtkräfte, verschwinden.

Die flüssigen Krystalle bieten keine ausreichenden Anhaltspunkte gegen

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, 28, 629.

2) Krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle, Leipzig 1905, S. 122.

3) Schenck spricht von isomorphen Mischkrystallen; Lehmann weist ausdrücklich (S. 76) darauf hin, daß isomorphe Mischbarkeit nicht bewiesen ist.



die notwendig sich ergebende Schlußfolgerung, daß wir für das Gebilde, das wir nach der Atomtheorie Molekül nennen, für dessen Erforschung in Krystallen aber, fast keine Angriffspunkte gegeben sind, verschiedene Zustände oder Phasen annehmen müssen. Ihr Unterschied, dessen Wesen wir nicht näher kennen, äußert sich in sprungweiser Verschiedenheit des Energiegehaltes; der Übergang zwischen zwei Zuständen ist ein discontinuierlicher. In einzelnen Zuständen sind die Moleküle mit Richtkräften, die eine Anordnung nach einem regelmäßigen Punktsysteme ermöglichen, ausgestattet und diese Zustände stellt man als krystallisierte dem amorphen Zustande, auf den zunächst die gewöhnliche Definition des Moleküles paßt, gegenüber.

Die Übertragung unserer auf die Atomtheorie sich gründenden Anschauungen vom Molekül kann nur dann fruchtbar werden für die Kenntnis des krystallisierten Zustandes, wenn wir gleichzeitig die Wirkung der hinzutretenden Richtkräfte, als deren Folge erst die Structur erscheint, in den Vordergrund stellen. In dieser Richtung scheint die Hauptbedeutung des Studiums isomorpher Körper zu liegen. In der Untersuchung isomorpher Körper können wir die durch geringe Verschiedenheiten in den Richtkräften bedingten Änderungen in verwandten Anordnungen verfolgen und eventuelle Gesetzmäßigkeiten auffinden, die ihrerseits wieder Schlüsse auf den krystallisierten Zustand gestatten. In den isomorphen Mischkrystallen können wir dann die stufenweise Änderung weiter verfolgen. Solche Untersuchungen sind zum Teil noch in geringem Umfange angestellt, zum Teil sind ihre Resultate noch nicht über jeden Zweifel erhaben. Den systematischen Vergleich größerer isomorpher Reihen hat in größerem Umfange neben anderen A. Tutton in Angriff genommen. Betreffs der Eigenschaften von Mischkrystallen liegen zwar mehrfach Untersuchungen vor, zum Teil noch nicht in einem Umfange, daß eine bestimmte Gesetzmäßigkeit erkannt ist. Dies ist der Fall betreffs der Beziehung zwischen den Winkeln eines Mischkrystalles und denen der Componenten. Zum Teil widersprechen sich noch die Erfahrungen. So berechnen sich nach Dufet die Brechungsindices additiv aus denen der reinen Verbindungen; G. Wulff dagegen suchte in neuerer Zeit darzutun, daß dieses Gesetz nicht richtig ist. Das spezifische Gewicht der Mischkrystalle berechnet sich nach Retgers additiv aus der Dichte der Componenten und der Zusammensetzung, wobei jede Volumenänderung (Contraction oder Dilatation) ausgeschlossen ist. Ich konnte bereits darauf hinweisen, daß ein strenger Beweis für diese Anschauung nicht erbracht ist und werde durch weitere Beobachtungen dartun, daß das Fehlen jeglicher Contraction und Dilatation zum mindesten unwahrscheinlich ist und daß man eine bessere Erklärung der Tatsachen erhält, wenn man Contraction und Dilatation bei dem Aufbaue eines Mischkrystalles innerhalb gewisser Grenzen annimmt. Die endgültige Aufklärung von Erscheinungen,

welche mit der Isomorphie in Beziehung stehen, wird also für unsere Anschauungen vom krystallisierten Zustande von wesentlichem Einflusse sein und hierin müssen wir heute die Hauptbedeutung der Isomorphie suchen. Die Entdeckung der Isomorphie war ja wohl in rein chemischer Hinsicht nicht so bedeutend, als man anfangs erwartete. Es lieferte die Isomorphie ja wohl eine Bestätigung bei der Einreihung eines Elementes im periodischen Systeme oder sie konnte bei der Entscheidung von Structur- und Valenzfragen, durch Vergleich mit schon näher bekannten Molekülen, besonders in der Chemie der Mineralien, fördernd wirken, wozu sie auch tatsächlich schon von ihrem Entdecker verwendet wurde. Mitscherlich<sup>1)</sup> ermittelte mit Hilfe der Isomorphie die Zusammensetzung der Selsäure, der Mangansäure und Übermangansäure. Die Ermittlung der Wertigkeit war natürlich a priori durch die Isomorphie nicht möglich; es mußte schon ein vergleichbares, in chemischer Hinsicht bekanntes Object vorliegen. Man war oft im Zweifel, ob Stoffe, die in geringer Menge vorhanden waren, wesentlich seien für ein Mineral oder nicht und ließ sie als Verunreinigungen beiseite, z. B. den Eisengehalt der Zinkblende. Mit der Entdeckung der Isomorphie erkannte man die Beziehung dieser »Verunreinigungen« zur eigentlichen Mineralsubstanz.

### Die Erforschung des Isomorphismus und seiner Gesetze.

Erscheinungen, die wir jetzt als Charakteristika der Isomorphie anführen, waren längst Gegenstand der Erörterungen geworden. So war schon verschiedentlich auf die nahe Ähnlichkeit mancher Krystallformen, besonders bei Mineralien, hingewiesen worden. Die Ähnlichkeit der rhomboëdrischen Carbonate war auch Haüy bekannt; als Erklärung nahm er, sich stützend auf Versuche von Beudant, in allen einen Gehalt an Calciumcarbonat an, welcher ihnen die Krystallform aufzwingt oder er sah in jenen Krystallen eine Art Pseudomorphosen. Auch das, was wir heute Mischkrystalle nennen, war verschiedentlich aufgefallen; das Zusammenkrystallisieren von Salzen wurde schon frühzeitig beobachtet<sup>2)</sup>. Die Erkenntnis, daß hier Gemenge mit wechselnden, nicht stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen, die in einem gewissen Gegensatz zu den chemischen Verbindungen standen, war schon hier und da durchgedrungen. Es sei erinnert an die »mélanges chimiques« von Beudant<sup>3)</sup>. J. N. Fuchs<sup>4)</sup>

1) Pogg. Ann. 4827, 9, 628.

2) Romé Delisle beschreibt in seinem »Versuch einer Krystallographie« 1777 bereits eine Anzahl gemischter Vitriole. Solche gemischte Krystalle erregten bald die Aufmerksamkeit der Forscher. Bernhardt hat Krystalle von der Form des Kupfervitriols mit viel Zinkvitriol gemischt erhalten. Beudant beschrieb verschiedene Mischkrystalle der Sulfate von Kupfer, Eisen, Zink in verschiedenen Formen mit wechselnder Zusammensetzung. Zur Erklärung nahm man an, daß es chemische Verbindungen gebe, worin ein Bestandteil die Form vorschreibe, wenn er auch in sehr geringer Menge enthalten sei.

3) Ann. d. mines. 1818, 3, 254.

4) J. N. Fuchs, Über den Gehlenit. Schweiggers neues Journ. f. Chem. u. Phys. 1815, 15, 377. Die Stelle lautet: »...halte ich das Eisenoxyd nicht für einen

sprach gelegentlich seiner Untersuchung über den Gehlenit von »vicariierenden Bestandteilen«. Diese Krystalle mit wechselnder Zusammensetzung hatten auch bereits einen Widerspruch gegen die Haüy'sche Annahme der formgebenden Bestandteile geliefert. Es war schon lange bekannt, daß Mischungen von Kupfer- und Zinkvitriol<sup>1)</sup> in einer bei beiden im reinen Zustande unbekannten Form, in der des Eisenvitriols, auftreten können. Trotzdem die Beobachtungen, daß verschiedene Substanzen dieselbe Krystallform haben können, sich mehrten, blieb eine Gesetzmäßigkeit und eine etwaige Beziehung zur chemischen und krystallographischen Verwandtschaft den früheren Forschern unbekannt.

Erst Mitscherlich stellte die Erscheinung in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung der betreffenden Salze und wurde dadurch zum Entdecker der Isomorphie. Eine solche Beziehung erkannte Mitscherlich<sup>2)</sup> bei der Untersuchung der Krystallform von Phosphaten und Arsenaten des Kaliums, Ammoniums und Natriums und er stellte für die erkannte Beziehung das folgende Gesetz auf:

»Eine gleiche Anzahl Atome, wenn sie in gleicher Weise verbunden sind, bringen gleiche Krystallform hervor, und die Krystallform beruht nicht auf der Natur der Atome, sondern auf deren Anzahl und Verbindungsweise«.

Die erste Fassung der Gesetzmäßigkeit war nicht ganz richtig; insbesondere mußte die Behauptung, daß die Krystallform nicht auf der Natur der Atome beruhe, den Anschein erwecken, als ob tatsächlich an eine Identität in den Krystallen gedacht wäre, nachdem eine immerhin noch vorhandene bestimmte chemische Verschiedenheit der beiden isomorphen Körper nach dieser Auffassung im krystallisierten Zustande sich nicht mehr äußerte. Von diesem Gesichtspunkte aus ist der Widerstand, den Haüy der Gültigkeit der von Mitscherlich aufgedeckten Gesetzmäßigkeit entgegenbrachte, erklärlich; denn tatsächlich ist nicht zu erwarten, daß eine chemische Verschiedenheit, sei sie noch so gering, im krystallisierten Zustande verschwinde.

Mitscherlich weist allerdings in seiner Abhandlung selbst schon aus-

wesentlichen Bestandteil dieser Gattung, sondern bloß für einen vicariierenden Bestandteil, . . ., für einen Stellvertreter von fast ebenso viel Kalk, welcher bei der Abwesenheit des Eisenoxyds noch vorhanden sein müßte, um mit den übrigen Bestandteilen in das gehörige Verhältnis zu treten; und ich glaube, daß sich in der Folge noch Varietäten finden werden, die viel weniger oder gar kein Eisenoxyd, dagegen eine größere Quantität von Kalk enthalten werden.« Also ganz unsere jetzige Kenntnis der Mischkrystalle!

1) Bereits Romé Delisle beschreibt diese Krystalle in seinem »Versuch einer Krystallographie«. Übersetzt von Weigel. Greifswald 1777, S. 62.

2) Über das Verhältnis zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze, Stockholm, Akad. Handl. 1824, 4—79; Ann. chim. 1824, 19, 350—449; Gesammelte Schriften, Berlin 1896, S. 433. Hier findet man auch zum ersten Male die Bezeichnung »isomorph«.

drücklich darauf hin, daß die Winkel isomorpher Substanzen geringe Unterschiede aufweisen können und kommt später <sup>1)</sup> ausführlich nochmals darauf zurück, indem er auch eine Erklärung hierfür unter Heranziehung des spezifischen Gewichtes der Krystalle zu geben sucht. Eine Ursache findet er in einer verschiedenen Contraction der Substanz beim Krystallisieren als Folge der chemischen Verschiedenheit. Die Bedeutung einer Verschiedenheit zweier Krystalle, die nur in geringen Differenzen der Winkel bestand, war in jener Zeit nicht so leicht zu erkennen, da ihr Nachweis bei den damaligen Methoden nicht sehr exact war. Dadurch war auch den Gegnern das Verständnis der Mitscherlichschen Lehre erschwert. Dazu kam noch der Umstand, daß die Haüy'sche Auffassung, wonach verschiedene Körper auch notwendig verschiedene Krystallform besitzen, sich als äußerst fruchtbar für die Mineralogie und auch für die Chemie erwiesen hatte. Mitscherlich selbst weist in seiner Abhandlung darauf hin. Durch die Verschiedenheit in der Krystallform konnte man trennen, was früher vermischt worden war; bei Gleichheit der Krystallform war Gleichheit in der Zusammensetzung anzunehmen. Die Krystallform war zu einem sehr wichtigen Erkennungsmittel geworden; mit ihrer Hilfe waren auch zahlreiche Irrtümer beseitigt worden und die Systematik der chemischen Stoffe war gegenüber früher in sicherere Bahnen gelenkt. Von diesen Gesichtspunkten aus verstehen wir, daß die Mitscherlichsche Lehre auf Widerstand stoßen konnte.

Mitscherlich erkannte nicht nur die Abhängigkeit der Verwandtheit in der Krystallform von einer chemischen Verwandtschaft; er entdeckte auch die Beziehung, die zwischen dieser Ähnlichkeit nach Krystallform und Zusammensetzung und jenen auffallenden Krystallen, für die man eine Zusammensetzung nach constanten Proportionen nicht nachweisen konnte, nach unseren jetzigen Kenntnissen besteht. Er zeigte bei Wiederholung der Versuche <sup>2)</sup> von Beudant über die Krystallisation von gemischten Lösungen der Sulfate von Eisen, Zink, Kupfer usw., daß mit der krystallographischen und chemischen Ähnlichkeit zweier Körper zugleich die Fähigkeit verbunden sei, in wechselnden Mengen ohne stöchiometrische Verhältnisse in einem einheitlichen Krystalle aufzutreten. J. N. Fuchs hatte hierüber, wie oben erwähnt, schon dem jetzigen Stande des Wissens sehr nahe kommende Äußerungen getan. Aber die Beziehung zur Erscheinung der Isomorphie

---

1) Über die Ursache, wodurch eine Verschiedenheit in den Winkeln der isomorphen Krystalle hervorgebracht wird, Mitscherlich, *Gesammelte Schriften*, Berlin 1896, S. 228—230. Diese Abhandlung ist auch insofern wichtig, als sie über die Volumverhältnisse isomorpher Krystalle schon richtige Vorstellungen bringt, die darin bestehen, daß die spezifischen Gewichte isomorpher Krystalle nicht notwendig im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen.

2) *Gesammelte Schriften* S. 130.

wurde erst von Mitscherlich erkannt. Mitscherlich äußert sich: »Ich glaube aus diesen Versuchen und anderen, die ich bei anderen Gelegenheiten angestellt hatte, schließen zu müssen, daß, wenn die Salze dieselbe Krystallisation haben, sie mit einander in jedem Verhältnisse vereinigt vorkommen können, wie die kohlen-sauren Salze dieser Klasse in der Natur, und die schwefelsauren in der Kunst, daß aber, wenn sich zwei Salze von verschiedener Krystallisation zu einem Tripelsalze vereinigen, das Verhältniß der beiden Salze in der Verbindung ein constantes sein müsse . . .«. Der Unterschied zwischen Verbindungen nach constanten Proportionen und isomorphen Mischungen war damit deutlich ausgesprochen.

So hat Mitscherlich mit einem Schlage Klarheit in Fragen gebracht, die längst im Vordergrunde des Interesses standen, indem er das Verbindende der zugrunde liegenden Tatsachen, die Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, richtig erkannt und deutete. Zunächst erscheint es sonderbar, daß eine solche Beziehung so lange unentdeckt blieb, obwohl in vereinzeltten Punkten, so in den vicariierenden Bestandteilen von J. N. Fuchs, schon eine richtige Scheidung deutlich ausgesprochen worden war. Für die Beantwortung dieser Frage müssen wir den damaligen Stand der Kenntnisse über die Grundfragen der Chemie uns vergegenwärtigen.

Die Lehre von den Verbindungsverhältnissen war erst mühsam ausgebaut und begründet worden. Die Analyse von Mineralien, in denen wir jetzt vielfach isomorphe Gemische sehen, bereitet ihrer Einführung nicht unbedeutende Schwierigkeiten. Die Ursache dafür, daß diese Lehre nur langsam Eingang fand, liegt nicht zuletzt darin, daß die analytischen Methoden noch recht ungenau waren, so daß selbst die Arbeiten geübter und berufener Forscher oft nicht das nötige Vertrauen fanden. So ging es den Untersuchungen von Jeremias Benjamin Richter über die Neutralisation von Säuren und Basen; sie blieben fast unberücksichtigt. Bald (1804, 1808) folgt die atomistische Hypothese von Dalton; Schwierigkeiten, die sich ihr entgegenstellten, schwächte die Lehre von Avogadro (1811) ab. Die endgültige Anerkennung dieser Lehren kam aber erst im Laufe der späteren Jahre. Wesentliche experimentelle Beiträge lieferte von 1807 an Berzelius durch zahlreiche Analysen als Grundlagen für die Befestigung der Ansicht, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen nach festen Proportionen zusammengesetzt sind. Diese Arbeiten fanden einen gewissen Abschluß 1818 in seinem »Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen«. Während man früher die Zusammensetzung eines Körpers immer auf gleiche Gewichte (etwa 100) bezog, erschienen jetzt zwei Verbindungen nach der Zahl ihrer Atome vergleichbar, ein wichtiger Fortschritt hinsichtlich einer Zusammenfassung und eines Vergleiches verwandter Gruppen.

Die Aufklärung von näheren chemischen verwandtschaftlichen Beziehungen war damit erst in die Wege geleitet. Wie groß man die Verbindungsgewichte der einzelnen Elemente anzunehmen habe, darüber blieben mehrfache Möglichkeiten bestehen. Die Aufklärung der verschiedenen Verbindungsstufen war damit erst in Angriff genommen. Berzelius selbst hat bereits 1826 seine 1818 aufgestellten Atomgewichte wieder geändert. Von den Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systemes war natürlich noch nichts bekannt und doch stehen sie in innigster Beziehung zum Isomorphismus.

Eine Einordnung und ein Vergleich chemisch einander nahe stehender Körpergruppen blieb also noch lange mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Da brachte zu einer Zeit, in der eine Erkennung verwandter Beziehungen noch mit einer gewissen Schwierigkeit verbunden war, Mitscherlich in seiner Lehre von der Isomorphie ein wich-

tiges Hilfsmittel für die weitere Forschung, die damit eine wesentliche Erleichterung und Beschleunigung erfuhr. Mit Recht sagt Berzelius<sup>1)</sup>, daß Chemie und Mineralogie der Lehre vom Isomorphismus zu ihrer Weiterentwicklung bedurften. In systematisch-vergleichender Richtung lag lange Zeit die große Bedeutung des von Mitscherlich entdeckten Gesetzes. Zum Ausbaue einer Systematik der Elemente lieferte sie wesentliche Beiträge. Diese systematische Bedeutung wurde wohl geschätzt, daher ihre eingehende Behandlung in den älteren chemischen Büchern. Nach der Entdeckung des periodischen Systems kam ihre Bedeutung mehr in Vergessenheit; in neueren Lehrbüchern der Chemie ist ihre Behandlung zum Teil eine recht nebensächliche, die ihrer Bedeutung nicht entspricht.

Daß die Isomorphie zur Bestimmung des Atomgewichtes verwendet werden konnte, verdient Erwähnung. Die Hauptbedeutung lag aber darin, daß sie Sicherheit in die ermittelten Werte und in die Wertigkeit brachte durch neue Anhaltspunkte zu einer Zeit, wo die Erkenntnis der Regelmäßigkeiten in den chemischen Proportionen in lebhaftem Fortschreiten begriffen war. Die gleiche Krystallform lieferte die sichere Schlußfolgerung, daß die Zusammensetzung zweier Körper nach Proportionen dieselbe sei. Hier sind als spezielle Beispiele die Untersuchungen von Mitscherlich über die Selensäure<sup>2)</sup>, Mangansäure, Überchlorsäure und Übermangansäure<sup>3)</sup> zu erwähnen.

Die endgültige Lösung des Problems der Zusammensetzung zahlreicher und wichtiger Mineralien hängt aufs innigste mit der Lehre von der Isomorphie zusammen. Ihr Charakter als Mischungen mehrerer constanter Verbindungen hatte der Deutung ihrer Natur schwer zu überwindende Hindernisse entgegengestellt<sup>4)</sup>. Die Grundprincipien für eine Deutung dieser Zusammensetzung ergaben sich erst, nachdem das Gesetz der isomorphen Vertretbarkeit von Verbindungen mit einer gewissen Verwandtschaft ausgesprochen war. Unsere jetzige Auffassung sieht in diesen Mineralien isomorphe Mischungen. Allerdings weist unsere Kenntnis noch bedeutende Lücken auf; die einzelnen Componenten sind uns in vielen Fällen unbekannt und wir müssen oft zur Annahme einer Isomorphie von recht wenig ähnlichen Verbindungstypen greifen<sup>5)</sup>. Diese Annahme entspricht einer Lücke

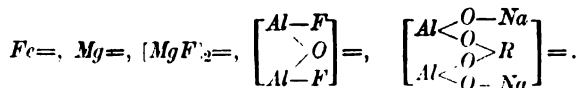
1) Berzelius, Über Mineralsysteme. In J. J. Berzelius' neues chemisches Mineralsystem. Herausgegeben von Rammelsberg, Nürnberg 1847, S. 175.

2) Pogg. Ann. 1827, 9, 623—630. »Da die neutralen Salze der Selensäure mit den schwefelsauren isomorph sind, so läßt sich die Zusammensetzung der Selensäure und der selensauren Salze nach den Gesetzen der Isomorphie berechnen.«

3) Pogg. Ann. 1832, 25, 287.

4) Diese Schwierigkeiten empfand besonders Berzelius bei der Aufstellung von Formeln in seinem »Versuch eines rein chemischen Mineralsystems«. Schweigg. Journ. 1814, 15, 304, 449.

5) Z. B. S. L. Penfield und F. C. Stanley, Über die chemische Zusammensetzung des Amphibols. Diese Zeitschr. 1907, 48, 233. Die Sesquioxyde treten in das Metasilicatmolekül in der Form verschiedener basischer zweiwertiger Radicale ein; es werden also als isomorph sich vertretend angenommen



in unserer Kenntnis der Isomorphie. Wir haben die Beobachtung gemacht, daß bei größerem chemischem Molekül die Unterschiede der unterscheidenden Bestandteile unter dem Einflusse der Masse der übrigen Bestandteile weniger zur Geltung kommen und es bestehen Andeutungen, daß in Moleküle mit hinreichender Größe auch weniger ähnliche Elemente unter Bildung isomorpher Krystalle eintreten können. Aber experimentelle Beobachtungen an Körpern, welche die Brücke bilden zu solchen Verschiedenheiten, wie sie die in Mineralien angenommenen Componenten zeigen, fehlen noch. Deswegen bleibt unsere Vorstellung von der Zusammensetzung wichtiger Mineralien vorerst noch bis zu einem gewissen Grade nicht frei von Hypothesen.

Die ersten Früchte der erkannten Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung erschienen bald hinsichtlich der Kenntnis der Zusammensetzung der Mineralien in grundlegenden Arbeiten über die wichtigsten Mineralgruppen. Es sind dies die Arbeiten von H. Rose<sup>1)</sup> über die Pyroxene, von v. Bonsdorf<sup>2)</sup> über die Hornblenden, von Trolle-Wachtmeister<sup>3)</sup> über die Granaten. Die hier angewandten Principien haben später Tschermak, Penfield u. a. auf andere Gruppen ausgedehnt, so auf die Plagioklase<sup>4)</sup>, Turmaline<sup>5)</sup>, Glimmer<sup>6)</sup>, Chlorite<sup>7)</sup>, Hornblende<sup>8)</sup>. Die genannten Mineralgruppen erscheinen als Glieder von isomorphen Reihen. In der Verschiedenheit<sup>9)</sup> der Annahme der zum Teil hypothetischen reinen Mischungsglieder von seiten der verschiedenen Autoren äußert sich am deutlichsten die noch bestehende Lücke in der experimentellen Forschung; diese Lücke betrifft den exacten Nachweis der Möglichkeit einer Isomorphie von complicierteren Molekülen, die teilweise aus weniger verwandten Atomen bestehen und nur als Ganzes eine gewisse Ähnlichkeit erkennen lassen. So lange ein solcher Nachweis nicht für eine größere Zahl von solchen Molekülen durch Versuche erbracht ist, enthält die Systematik trotz der Fortschritte, welche für sie die Mitscherlichsche Lehre brachte, noch manches Hypothetische, besonders hinsichtlich der Wahl der in der Mischung anzunehmenden Componenten, für die wir oft noch kein anderes leitendes Princip besitzen als die Annahme

Nachdem experimentelle Grundlagen für eine solche isomorphe Vertretbarkeit nicht vorliegen, dient zur Erklärung der Einfluß des »Masseneffectes«.

1) Schweigger, Journ. f. prakt. Chemie 1822, **35**, 86.

2) Schweigger, Journ. f. prakt. Chemie 1822, **35**, 122.

3) Pogg. Ann. 1824, **2**.

4) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 1864, **50**, 566; Pogg. Ann. 1865, **125**, 439; ferner M. Schuster, Min. u. petrogr. Mitt. 1881, **3**, 417.

5) Tschermak, Min. u. petrogr. Mitt. 1899, **19**, 433; diese Zeitschr. 1902, **35**, 209; Penfield, diese Zeitschr. 1899, **31**, 324; Clarke, Am. Journ. of Sci. 1899, (4) **8**, 441; Rammelsberg, Pogg. Ann. 1850, **80**, 449; **81**, 1.

6) Tschermak, diese Zeitschr. 1878, **2**, 44 und **3**, 444; Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. I. Abt., **76** u. **78**; Clarke, diese Zeitschr. 1894, **18**, 390 und 1894, **19**, 465.

7) Tschermak, Die Chloritgruppe. Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. 1890, **19** (4), 474 und 1894, **100** (4), 44.

8) Tschermak, Min. Mitt. 1874, **1**, 44; Penfield und Stanley, a. a. O.

9) Vergl. auch: Rammelsberg, Zeitschr. d. d. geol. Ges. **10**, 47 und Mineralchemie 1875; Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien; Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie.

möglichst einfacher Zusammensetzung, wenn sich damit Übereinstimmung mit den Analysen des Minerals erzielen läßt.

Gewährte die Deutung der isomorphen Mischkrystalle vorwiegend Einblick in die chemische Zusammensetzung der Mineralien, so beeinflusste die allgemein erkannte Gesetzmäßigkeit die Systematik der Mineralien überhaupt. In den älteren Systemen, welche den ersten sogenannten naturhistorischen Systemen folgten, fehlt noch dieses wichtige leitende Princip, ohne das eine Zusammenstellung wirklich verwandter Mineralgruppen nicht möglich war. Bei jeglichem Mangel einer Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung hätte man die Einreihung der Mineralien ebenso gut nach der Krystallform vornehmen können. Es wurden Krystalle von verschiedenartiger Zusammensetzung in dieselbe Reihe gestellt. Solche Übelstände zeigen auch noch das System von Haüy, die chemischen Systeme von Berzelius<sup>1)</sup>, Nordenskiöld. Einen Versuch, auf sein System die neue Entdeckung anzuwenden, machte Berzelius<sup>2)</sup> bald selbst. Daß chemische Zusammensetzung und Krystallform wegen ihrer gegenseitigen Beziehung bei der Aufstellung verwandter Gruppen sich ergänzen müssen, zeigte erst G. Rose<sup>3)</sup> in seinem krystallo-chemischen Mineralsystem. Sein Princip liegt damit auch den späteren, weiter ausgebauten Systemen zu Grunde.

Die Zusammensetzung der Mineralien konnte man, weil sie meist isomorphe Mischungen waren, nicht ausschließlich durch die üblichen Constitutionsformeln darstellen. Die jetzt noch bei Mineralien gebräuchliche Schreibweise, um die isomorphe Vertretung zum Ausdrucke zu bringen, hat wohl zum ersten Male Beudant<sup>4)</sup> in Anwendung gebracht.

Der Vergleich der Krystallformen gewann erhöhte Wichtigkeit, nachdem eine Beziehung zur chemischen Zusammensetzung erkannt war. Man wollte weitere Fälle kennen lernen, welche die erkannte Gesetzmäßigkeit zeigten und bemühte sich auch bald die gefundenen Fälle in Gruppen zusammenzustellen. Mitscherlich hat bereits verschiedene Gruppen zusammengestellt unter dem ausdrücklichen Hinweise auf ihre Unvollständigkeit. Er hat die Zusammengehörigkeit nachgewiesen von *MgO*, *ZnO*, *FeO*, *CuO*, *ZnO*, *CoO*, *NiO*, ferner von Phosphor- und Arsensäure, von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb* (in den Carbonaten), von *NH<sub>4</sub>*, *K*, von Schwefel-, Selen-, Mangan- und Chromsäure, von Chlor, Brom und Jod, von Überchlorsäure und Über-

1) Eine Reihe von Abhandlungen in J. J. Berzelius Neues chemisches Mineralsystem. Herausgegeben von C. F. Rammelsberg, Nürnberg 1847.

2) Über die Veränderungen, welche in dem chemischen Mineralsysteme durch die Eigenschaft der isomorphen Körper, einander in unbestimmten Verhältnissen zu ersetzen, notwendig geworden sind. K. Vetensk. Acad. Handl. f. 1824.

3) Das krystallo-chemische Mineralsystem. Leipzig 1832.

4) *Traité de Minéralogie*, Paris 1830, 1, 404.



mangansäure, von Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde (in den Oxyden und Alaunen), von Silber und Natrium. Auch Isomorphie der Salze von *K* und *Na* nahm Mitscherlich an, obwohl er ausdrücklich hervorhebt, daß, abgesehen von den kubischen Krystallen von *KCl* und *NaCl* noch kein Beispiel gefunden sei.

1849 finden wir bereits im »Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie« einen ausgedehnten Versuch, isomorphe Gruppen zusammenzufassen. Diese Versuche, wie auch vielfach noch die späteren, stützten sich vorwiegend auf einen Vergleich der Krystallform, der sich aber später als ein recht unsicheres Hilfsmittel erwies, zumal da auffallender Weise die Fähigkeit isomorpher Körper, in wechselnden Mengen Mischkrystalle zu bilden, in ihrer Bedeutung im Laufe der Jahre nicht recht zur Geltung kam.

Hierzu kommt, daß selbst anscheinend sehr nahe verwandte Verbindungen oft keine rechte Ähnlichkeit in der Krystallform erkennen lassen. Diese Erscheinung begann erst allmählich klar zu werden, nachdem man die Polymorphie zur Erklärung beizog und die Bezeichnung Isodimorphie<sup>1)</sup> einführte. Diese Isodimorphie hat sich später gerade bei nahe verwandten Körpern, z. B. den Salzen von *K*, *NH<sub>4</sub>*, *Rb*, *Cs* oder solchen der Halogensäuren als sehr häufig erwiesen<sup>2)</sup>. Sie besteht darin, daß zwei Elemente, welche infolge ihrer nahen chemischen Beziehung gewöhnlich in isomorphen Verbindungen auftreten, in einzelnen Fällen im reinen Zustande keine krystallographische Ähnlichkeit ihrer analogen Verbindungen erkennen lassen. Durch Mischversuche konnte man hier die fehlende Form und damit Isomorphie in den meisten Fällen leicht nachweisen und es bestand nur die weitere Gefahr, die Isomorphie auch dann zur Erklärung beizuziehen, wenn vielleicht eine Möglichkeit einer Verwandtschaft gar nicht bestand.

Eine weitere Quelle von Irrtümern lag in der Unsicherheit, mit der die Wahl der Grundform verbunden war. Daß bei der zu wählenden Aufstellung eines Krystalles der Willkür ein ziemlicher Raum blieb, ergibt sich schon daraus, daß Krystalle, welche von verschiedenen Forschern gemessen wurden, von den einzelnen Beobachtern meist auch verschieden gestellt wurden. Auch bei der Wahl der Axen blieb oft ein weiter Spielraum. Das Bestreben ging allerdings dahin, möglichst einfache Indices zu erhalten, da eine solche Forderung im Gesetze der Rationalität der Indices enthalten

1) Das erste Beispiel sind wohl die Mischkrystalle  $SO_4Fe.7H_2O-SO_4Zn.7H_2O$  von Bernhardt. Eine richtige Erklärung konnte allerdings nach den herrschenden Anschauungen nicht gegeben werden; man sprach einfach der einen Substanz den Einfluß auf die Krystallform ab. Die Erklärung brachte auch hier Mitscherlich durch Annahme von Dimorphie (Krystallform und Dimorphie der schwefelsauren und seltensauren Salze. Gesammelte Schriften, Berlin 1896, S. 344. Nach einem unveröffentlichten Manuskript. Die Bezeichnung Isodimorphie rührt von Johnston her (Pogg. Ann. 1832, 25, 342. Isodimorphie von  $CaCO_3$  und  $PbCO_3$ ).

2) Goßner, diese Zeitschr. 1905, 40, 69.

war. Aber es fehlte ein rechnerischer Leitfaden, bis man erst in neuerer Zeit<sup>1)</sup> daranging, für die Grundlagen einer richtigen Aufstellung eines Formencomplexes eine sichere mathematische Fassung auf Grund der zonalen Beziehungen zu gewinnen. Bei Krystallen des kubischen Systemes war ein Irrtum von vornherein leicht möglich. Von diesen Gesichtspunkten aus ist jener Irrtum zu erklären, der in einem Vergleiche zweier Substanzen auf Grund einer oft sehr gekünstelten Gleichmachung der Axenverhältnisse bestand bei Substanzen mit einer gewissen chemischen Analogie. Ein Beispiel ist der Versuch, Krystalle von  $SO_4K_2$  und  $SO_4Na_2$  oder  $SO_4KH$  und  $SO_4(NH_4)H$  in ihrer reinen Form für isomorph zu erklären<sup>2)</sup>.

Nicht ohne Interesse dürfte es sein, wenn ich auf einige eigentümliche Äußerungen von seitens Mitscherlichs hinweise. Mitscherlich hebt die Ähnlichkeit der Krystallform von  $SO_4Na_2$  und Baryumpermanganat hervor, ferner Kaliumpermanganat und Baryt<sup>3)</sup>, anscheinend unter Annahme von Isomorphie. Sicher geschieht dies aber bei den folgenden Fällen<sup>4)</sup>, wenn Mitscherlich sich äußert: »Solche Beispiele von isomorphen Körpern gibt es sehr viele, so sind das saure schwefelsaure und das saure selenensaure Kali z. B. isomorph mit dem Schwefel, . . ., der Salpeter dagegen mit den kohlelsauren Salzen, worin Baryterde, Strontianerde, Bleioxid oder Kalkerde (Aragonit) die Basis ist. . . Die große Anzahl der Verbindungen, deren Krystallform, obgleich sie auf verschiedene Weise zusammengesetzt sind, zum regulären Systeme gehören, kann man gleichfalls als Beispiele zu dieser Klasse von isomorphen Verbindungen rechnen.«

Veranlaßt wurde Mitscherlich zu einer solchen Äußerung durch die Isomorphie der Salze von Kalium und Ammonium, die in Anbetracht der zusammengesetzten Natur von  $NH_4$  gegenüber  $K$  auffallend erschien. Er glaubte eine ähnliche Deutung auch für andere ähnliche Krystalle ganz verschieden zusammengesetzter Körper annehmen zu können; es richtete also schon Mitscherlich bisweilen seine Auffassung von der gleichen Anordnung gleich vieler Atome nach der Ähnlichkeit in den Krystallformen ein. Es beweist dies, daß damals der Begriff der chemischen Analogie noch viel weniger genau zu fassen war als heute, nachdem die zahlreichen Untersuchungen über isomorphe Mischkrystalle eine schärfere Charakterisierung gebracht haben.

Diesem früheren Stande der Auffassung sind einige Verirrungen entsprungen, die kurz erwähnt seien. Nach Th. Scheerer<sup>5)</sup> sind zwei Körper im gewöhnlichen Sinne

1) Goldschmidt, diese Zeitschr. 1896, 25, 4; v. Fedorow, ebenda 1900, 32, 446; Baumhauer, ebenda 1903, 38, 628.

2) In größerem Umfange hat solche Versuche insbesondere Rammelsberg (Handbuch der krystallogr.-physik. Chemie, Leipzig 1884) angestellt.

3) Pogg. Ann. 1832, 25, 297—302.

4) Pogg. Ann. 1830, 18, 468 ff.

5) Pogg. Ann. 1848, 68, 319; Ref. Neues Jahrb. f. Min. usw. 1854, 769.

bei gleicher Krystallform dann als isomorph (»monomerer Isomorphismus«) zu bezeichnen, wenn Atom gegen Atom vertauscht ist; es gibt noch weitere Möglichkeiten der Isomorphie; der »polymere Isomorphismus« begreift alle diejenigen Fälle in sich, in welchen nicht ein Atom durch ein Atom, sondern allgemein  $m$  Atome durch  $n$  Atome ersetzt seien. Ursache dieser Scheidung war auch die Beziehung zwischen  $K$  und  $NH_4$ . Eine klare Auffassung konnte jedoch nicht gewonnen werden und es führte dieser polymere Isomorphismus zu mancherlei Irrtümern<sup>1)</sup>.

Rammelsberg<sup>2)</sup> äußert, daß isomere Moleküle auch chemisch analog sein können, daß aber diese Analogie nicht die Ursache der Isomorphie sei. Chlor und Mangan sind für ihn im Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat verschiedenartig.

Mit dem Ausdrucke Plesiomorphismus<sup>3)</sup> bezeichnete man eine angebliche Isomorphie von Verbindungen mit vollkommen verschiedener Zusammensetzung. Andere wollten auch einen Isomorphismus zwischen Körpern verschiedener Systeme gelten lassen<sup>4)</sup>.

Angesichts solcher Unsicherheiten<sup>5)</sup> ist es nicht zu verwundern, wenn die Irrtümer sich mehrten und im speciellen Falle die Frage, ob Isomorphie vorliege oder nicht, je nach den Anschauungen sehr verschieden beantwortet wurde. Ein Fortschritt durch Untersuchungen von neuen Gesichtspunkten aus allein konnte in der Zahl der Verirrungen und in der Verschiedenheit der Anschauungen weiterführen.

Auf den Vergleich der physikalischen Eigenschaften soll hier nur ganz kurz eingegangen werden<sup>6)</sup>. Eine gewisse Abweichung in den Krystallwinkeln wurde wohl allgemein angenommen, nachdem bereits Wollaston die Winkelverschiedenheit von Calcit und Dolomit nachgewiesen hatte; ebenso hatte man eine Analogie der Cohäsionsverhältnisse erkannt. Über einen Zusammenhang der Winkelverschiedenheit mit dem Atomgewichte oder der größeren oder geringeren Verwandtschaft der beiden Substituenten oder mit anderen physikalischen Eigenschaften ist noch wenig sicheres bekannt. Nach Tutton steht die durchschnittliche Änderung der Winkel bei Ersatz von  $K$  durch  $Rb$  und  $Cs$  bei den von ihm untersuchten Doppelsulfaten der Alkalien ungefähr im Verhältnis der Unterschiede im Atomgewichte. Betreffs älterer Vergleiche der optischen, elektrischen, magnetischen, thermischen Eigenschaften von isomorphen Krystallen sei auf die Zusammenstellung von Arzruni (l. c.) verwiesen.

Jedoch können einige neuere wichtige Beobachtungen von Tutton hier nicht übergangen werden. Schwefelsaures Ammonium spaltet voll-

1) Vergl. Artikel über Isomorphismus im Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie, Braunschweig 1849.

2) Pogg. Ann. 1866, 128, 474.

3) H. J. Brooke, Phil. Mag. 1830, 10, 464; Delafosse, Compt. rend. 1854, 32, 535.

4) Laurent und Gerhardt, Berzelius Jahresb. 26, 53.

5) Die Literatur hierüber siehe in Arzruni, Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Graham-Ottos Lehrb. der Chemie 1898.

6) Siehe Arzruni l. c.

kommen nach  $\{001\}$ , die übrigen isomorphen Alkalisulfate aber unvollkommen nach  $\{010\}$  und  $\{001\}$ <sup>1)</sup>. Dieses Beispiel beweist, daß die Cohäsionsverhältnisse in derselben Richtung bei verschiedenen isomorphen Körpern recht bedeutende Verschiedenheit aufweisen können. Die Fähigkeit, nach bestimmten Flächen eine Trennung einzugehen, kann also dem Grade nach innerhalb einer isomorphen Reihe bedeutende Unterschiede zeigen, d. h. die Richtungen der Spaltbarkeit sind bei isomorphen Körpern nicht notwendig identisch.

Die zweite Beobachtung betrifft Regelmäßigkeiten in den optischen Erscheinungen bei vergleichbaren isomorphen Reihen. So steigt die Neigung der Axe  $\alpha$  der Indicatrix gegen die verticale Axe  $c$  in den vier isomorphen Salzreihen  $(SO_4)_2R_2Mg \cdot 6H_2O$ ,  $(SO_4)_2R_2Zn \cdot 6H_2O$  und den entsprechenden Selenaten<sup>2)</sup> regelmäßig von  $NH_4$  zu  $K$ ,  $Rb$  und  $Cs$ . Bei den Alkalisulfaten ergab sich ein Parallelismus der optischen mit anderen Eigenschaften.

Doch ist die Abhängigkeit dieser physikalischen Eigenschaften der Krystalle von der chemischen Natur des zugrunde liegenden Moleküls noch zu wenig, insbesondere in quantitativer Hinsicht bekannt; für die Grundfragen der Isomorphie sind solche Vergleiche noch nicht von vorwiegender Bedeutung, da Analogie der Structur und Verschiedenheit der einzelnen Substituenten hinsichtlich ihres Einflusses auf diese Eigenschaften noch nicht geschieden werden können. Es sei nur auf die häufige Verschiedenheit in der optischen Orientierung bei einigen isomorphen Salzen hingewiesen. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind Ammonium- und Kaliumseignettesalz und die Salzreihe  $S_2O_6Ca \cdot 4H_2O$ — $S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$ — $S_2O_6Pb \cdot 4H_2O$ .

Angriffspunkte für einen Vergleich isomorpher Krystalle bietet eben in erster Linie nur der Raum, den die entsprechenden Mengen einnehmen. Die Form dieses Raumes kann in den Neigungswinkeln der Flächen verglichen werden. Die Untersuchungen über einen Vergleich der Winkel bei größeren isomorphen Reihen und über gesetzmäßige Veränderungen unter dem Einflusse verschiedener Substituenten gehören der neueren Zeit an; ihnen sind insbesondere die krystallographischen Arbeiten von Tutton mit einem Teile ihrer Resultate gewidmet.

Auf einen Vergleich der Größe entsprechender Raumteile bei isomorphen Körpern stieß man bereits frühzeitig, als man daranging, zwischen dem Volumen vergleichbarer Raumteile bei Krystallen überhaupt und ihrer Zusammensetzung eine Beziehung zu finden. Der Auffindung einer solchen Gesetzmäßigkeit sollten die zahlreichen Arbeiten von Kopp und Schroeder über die Volumenconstitution fester Körper dienen. Zum Vergleiche diene das Volumen eines Moleküles, das man spezifisches Volumen, dann Atom-

1) Diese Zeitschr. 1903, 38, 607.

2) Diese Zeitschr. 1906, 41, 377.

volumen nannte; die jetzige Bezeichnung ist Äquivalent- oder Molekularvolumen; dasselbe ist gleich  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spec. Gew.}}$ . Das Bestreben von Kopp und Schroeder

ging dahin, dieses Molekularvolumen als Summe der einzelnen Atomvolumina zu berechnen. Diese einzelnen Atomvolumina erwiesen sich jedoch nicht gleich in verschiedenen Verbindungen und so hoffte man, durch Einführung von einfachen Factoren eine Berechnung zu ermöglichen. Allein auch schon für die damals noch nicht so genaue Methode der specifischen Gewichtsbestimmung erwies sich die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung oft als ziemlich mangelhaft und die Einführung genauerer Methoden ergab die Fruchtlosigkeit des Beginnens, aus der Zusammensetzung das Molekularvolumen berechnen zu wollen<sup>1)</sup>. Die Ursache liegt darin, daß wir annehmen müssen — worauf später noch hinzuweisen ist — daß jedes Element in jedem Krystalle wieder mit einem anderen Volumen auftritt. Das Resultat der umfangreichen Arbeit blieb also ein sehr geringes und besteht höchstens in zahlreichen Bestimmungen des specifischen Gewichtes. Die Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester Körper und deren chemischer Zusammensetzung können schon deswegen nicht sehr einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegen, weil jeder Stoff wegen der Möglichkeit polymorpher Modificationen im krystallisierten Zustande mehrere Molekularvolumina besitzen kann. Bei welcher Temperatur sollen außerdem die Molekularvolumina verglichen werden, nachdem die Ausdehnungs-

coëfficienten verschieden sind? Bei Gasen sind die Quotienten  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spec. Gew.}}$  unter gleichem Drucke bei gleichen Temperaturen auch gleich. Molekularvolumen im gasförmigen Zustande und in Krystallen können einander nicht gegenübergestellt werden.

Einen Erfolg hatten die zahlreichen Untersuchungen über Molekularvolumina; es entstand aus ihnen die Frage nach der Vergleichbarkeit der Molekularvolumina isomorpher Körper. Bereits Mitscherlich<sup>2)</sup> hat bei Kalkspat und Bitterspat erkannt, daß ihre specifischen Gewichte nicht im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, daß also eine Verschiedenheit äquivalenter Volumina bei isomorphen Körpern bestehen kann. Kopp wies nun in vielen Fällen die Ähnlichkeit des Molekularvolumens isomorpher Körper nach und glaubte darin sogar einen Messer für einen Grad der Isomorphie zu haben. Ebenso wurde Schroeder auf die Ähnlichkeit der Molekularvolumina aufmerksam. Ihre Schlußfolgerungen erscheinen jedoch immer

1) Muthmann, diese Zeitschr. 1894, 22, 497 ff.; Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie; Horstmann in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie 1898.

2) Über die Ursache, wodurch eine Verschiedenheit in den Winkeln der isomorphen Krystalle hervorgebracht wird. Gesammelte Werke S. 228. Nach einem nachgelassenen Manuskript.

getrübt dadurch, daß sie Körper verglichen, die wir jetzt nicht mehr als isomorph bezeichnen können, z. B. *KCl* und *NaCl*. Über die Größe der möglichen Schwankungen bestand deswegen Unsicherheit und auch die Äußerung von Schroeder<sup>1)</sup>: »Es ist demnach die sehr verbreitete, aber gänzlich unbegründete Voraussetzung, daß Isomorphismus Gleichheit oder angenäherte Gleichheit der Atomvolumen bedinge, aufzugeben« und sein Bestreben, nach der Differenz im Molekularvolumen verschiedene Klassen aufzustellen, sind eine Folge der unklaren Anschauungen. Die zahlreichen späteren Gegenüberstellungen der Molekularvolumina isomorpher Körper, die hier unmöglich alle angeführt werden können, lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß die Molekularvolumina isomorpher Körper nicht identisch sind, sondern nur eine gewisse Ähnlichkeit haben. Die Sicherheit dieser Schlußfolgerung stieg mit der Genauigkeit der Methoden, welche zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes dienten.

Die oben genannten Bestrebungen, eine Beziehung zwischen Raumerfüllung und chemischer Zusammensetzung zu finden, mußten also als aussichtslos aufgegeben werden. Man beschränkte sich auf einen Vergleich der Raumerfüllung bei solchen Körpern, die eine Verwandtschaft der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung erkennen lassen. Der Auffindung von Gesetzmäßigkeiten bei isomorphen Reihen ist der Zweck vieler neuerer Untersuchungen auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie; man hofft dadurch Anhaltspunkte zu gewinnen auf die Anordnung der Atome in solchen analogen Krystallen.

Man empfand, daß ein Vergleich auf Grund der Winkel und der gewöhnlichen Axenverhältnisse nur schwer möglich war. Da nahm Muthmann<sup>2)</sup> und ungefähr gleichzeitig Becke<sup>3)</sup> und Tutton<sup>4)</sup> die Theorie der Krystallstructur zu Hilfe. Durch die krystallographische Untersuchung erfahren wir über die Dimensionen der auf Grund der Structurtheorie anzunehmenden Elementarparallelepipeda weiter nichts als die Größe der Winkel und das Verhältnis der Seitenlängen. Das Volumen eines solchen Parallelepipedes steht in einfacher Beziehung zum Molekularvolumen. Für analoge, vergleichbare Körper, wie sie isomorphe Krystalle darstellen, stehen die Volumina der Elementarparallelepipeda zweier Substanzen im Verhältnisse der Molekularvolumina. Das Volumen der Raumeinheit kann man nun in solchen Fällen gleich dem Molekularvolumen setzen. Durch Combination der aus der krystallographischen Untersuchung sich ergebenden Parameter mit dem Molekularvolumen erhalten diese Parameter einen Factor, der für die zu vergleichenden Krystalle in Abhängigkeit von der Verschiedenheit

1) Pogg. Ann. 1859, 107, 438.

2) Diese Zeitschr. 1894, 22, 497.

3) Anzeiger d. k. Akad. d. Wiss. Wien 1893, 80, 204.

4) Journ. of the Chem. Soc. 1894, 65, 628.

des Molekularvolumens etwas verschieden ist. Die so erhaltenen Werte hat man die »topischen Axen« genannt. Für andere Krystalle als isomorphe, bez. morphotrope ist ein Vergleich der Raumeinheiten zweier Körper nur dann möglich, wenn man annehmen kann, daß die Volumina der Elementarparallelepipeda im Verhältnisse der Molekularvolumina stehen. Deswegen gestatten die topischen Axen nur einen Vergleich, wenn wir analogen Aufbau annehmen müssen; die Bedeutung liegt bei isomorphen und morphotropen Reihen darin, daß man Veränderungen in der äußeren Krystallform eines bestimmten Moleküls durch allmähliche Einführung anderer Bestandteile verfolgen kann; die Beziehungen und Verschiedenheiten innerhalb einer isomorphen Reihe kommen am besten durch die topischen Axenverhältnisse zum Ausdruck. Es sei nur auf eine auffallende Gesetzmäßigkeit bei mehreren Salzreihen der Alkalien hingewiesen. Die  $NH_4$ -Salzreihen liegen bei Salzen mit verschiedener Zusammensetzung ihrem Molekularvolumen und auch ihren topischen Axen nach immer sehr nahe den *Rb*-Salzen; auch andere Gesetzmäßigkeiten in der Reihenfolge der einzelnen Substituenten konnten gefolgert werden<sup>1)</sup>. Bei allen diesen Vergleichen ist aber zu beachten, daß Verschiedenheit der einzelnen Glieder einer isomorphen Reihe auch noch von der Temperatur abhängig ist, indem die Änderungen unter dem Einflusse der Temperatur bei den verschiedenen Gliedern verschieden sind. So groß der Wert solcher Vergleichen ist, so erleiden die Schlußfolgerungen doch eine gewisse Beeinträchtigung, so lange nicht die Beziehung der Verschiedenheit zur Temperatur bekannt ist.

Wenn wir also die Raumgitter zweier isomorpher Körper als homogene Deformationen<sup>2)</sup> eines und desselben Raumgitters auffassen, so gestatten die topischen Axen zunächst weiter nichts als einen Vergleich dieser Deformationen und eine Prüfung der Frage, ob gewisse Gesetzmäßigkeiten gelten für einzelne Substituenten innerhalb verschiedener Reihen.

Unsere Kenntnis vom krystallisierten Zustande könnte dann erst erweitert werden, wenn wir die Anordnung der einzelnen Atome und ihren Anteil am Gesamtvolumen innerhalb der kleinsten Raumteile feststellen könnten. Bei zwei isomorphen Körpern bestehen aber jedenfalls, wie unten noch weiter auseinanderzusetzen ist, nach beiden Richtungen Unterschiede. Die kleinsten Raumteile von  $SO_4K_2$  und  $SO_4Rb_2$  sind ihrer Größe nach nicht nur verschieden durch die Verschiedenheit des Raumes, den die Atome von *K* und *Rb* einnehmen; auch die Atome von *S* und *O* sind in beiden ihrem Volumen nach verschieden. Diese letztere Verschiedenheit hängt natürlich von der größeren oder kleineren chemischen Verschiedenheit des gesamten Moleküles ab. Von diesen Überlegungen aus sind die Versuche

1) Tutton, diese Zeitschr. 1906, 41, 321; Barker, diese Zeitschr. 1907, 48, 529.

2) Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904, 25.

zu beurteilen, welche dahin zielen, aus dem Vergleiche der topischen Axen weitere Schlußfolgerungen betreffs Änderungen innerhalb der Structur zu ziehen, also wirkliche Entfernungen von verschiedenen Massenpunkten zu vergleichen oder Schlüsse über eine bestimmte gegenseitige Lage der Atome zu gewinnen. Die topischen Axen gestatten nur einen Vergleich der Entfernung der gleichen Atome, z. B. man kann schließen, daß bei den Sulfaten die Entfernung der Schwerpunkte der Rubidiumatome eine andere ist wie diejenige der *K*-Atome. Aber über die gegenseitige Entfernung der *S*- oder *O*-Atome von den *Rb*- oder *K*-Atomen vermögen die topischen Axen keine Auskunft zu geben. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, oder Versuche, eine bestimmte Anordnung der Atome folgern zu wollen, sind vorwiegend theoretischer Natur, da gleichzeitig mit dem Eintritte eines neuen Substituenten auch die gegenseitige Lage der gleichbleibenden Atome und deren Raumanteile sich ändern. Gerade diesen neben einander verlaufenden Änderungen, die Änderung in den bleibenden Atomen und die Verschiedenheit des Raumes, der jedem der beiden Substituenten zukommt, kann man mit Hilfe der topischen Axen nicht messend aus einander halten. In den topischen Axen kommt eben nur die Verschiedenheit der Raumerfüllung zweier vergleichbarer Körper in ihrer Gesamtheit, also eine Verschiedenheit einer Summe von mehreren Summanden zum Ausdrucke, nicht der Anteil der einzelnen Summanden. Eine besonders starke Änderung in einer bestimmten Richtung des Elementarparallelepipedes kann ebenso gut durch den einen wie durch den anderen Summanden verursacht sein, weswegen man eine bindende Schlußfolgerung über eine bestimmte Lage eines Atoms nicht ziehen kann, etwa z. B. es liegen die beiden verschiedenen Substituenten in der Richtung derjenigen topischen Axe, welche die größten Verschiedenheiten aufweise. Die gegenseitige Lage der Atome, die zu einem Molekül gehören, und deren Raum bleiben auch nach Einführung der topischen Axen noch unbekannt, da in ihnen das Elementarparallelepiped nur als Ganzes mit seinem Schwerpunkte uns entgegentritt; dasselbe kann zwar in verschiedenen Deformationen mit verschiedener gegenseitiger Lage der Schwerpunkte erscheinen, aber ein Einblick in deren Verlauf im Inneren, der einen wesentlichen Fortschritt für unsere Kenntnis des Krystallzustandes bedeuten würde, geben die topischen Axen ihrer Definition nach nicht. Und die Aufgabe, die Kopp und Schroeder sich gestellt hatten, das Molekularvolumen als Summe der Atomvolumina darzustellen, bleibt also immer noch bestehen und wir haben nur erkannt, daß die beiden genannten Autoren an ihre Lösung mit falscher Voraussetzung herangingen.

Trotz dieser einschränkenden Bemerkungen soll die Bedeutung der topischen Axen nicht verkannt werden. In ihnen hat die Krystallographie ein wichtiges quantitatives Hilfsmittel erhalten, dessen weitere Anwendung



zur Aufdeckung von mancherlei Beziehungen zwischen isomorphen oder morphotropen Körpern führen kann und eine bestimmte Einreihung der verschiedenen Glieder größerer isomorpher Gruppen ermöglichen wird.

Auf den interessanten neueren Ausbau der Volumtheorie der krystallisierten Körper von Barlow und Pope soll hier nicht näher eingegangen werden; ein Teil ihrer Theorie ist weiter unten zu berücksichtigen.

### Die isomorphen Mischkrystalle.

Bereits vor Mitscherlich hatte man das, was wir jetzt Mischkrystalle nennen, von den stöchiometrischen Verbindungen scheiden gelernt; die Entwicklung der Isomorphie ließ dann auch ihre Bedeutung im rechten Lichte erscheinen, als man erkannt hatte, daß es eine Eigenschaft der isomorphen Körper sei, einander in ihren Krystallen in unbestimmten Verhältnissen wechselseitig zu vertreten. Auf eine Verschiedenheit der Eigenschaften solcher Mischkrystalle zweier Componenten wurde wohl gelegentlich hingewiesen<sup>1)</sup>. Allein an eine experimentelle Prüfung der Frage, ob hier gewisse Gesetzmäßigkeiten beständen, ging man lange nicht und so blieben die Vorstellungen, soweit überhaupt solche geäußert wurden, dunkel.

### Die Winkel bei isomorphen Mischkrystallen.

Am frühesten war man wohl auf eine Verschiedenheit der Winkel in isomorphen Mischkrystallen bei Mineralien aufmerksam geworden. Für verschiedene Mischungen von  $MgCO_3 + FeCO_3$  hatte man verschiedene Winkelwerte gefunden. Tschermak<sup>2)</sup> hat bereits die Winkel bei den Plagioklassen verglichen und auf einen Übergang innerhalb der Reihe von Albit zu Anorthit hingewiesen. Später fanden Neminar<sup>3)</sup> und Arzruni<sup>4)</sup> am Barytocölestin, der eine Mischung von  $SO_4Sr$  und  $SO_4Ba$  ist, daß die Winkel zum Teil außerhalb der Grenzen liegen, welche die an den beiden reinen Mineralien beobachteten Werte bilden. Rammelsberg<sup>5)</sup> hat Mischkrystalle von Zinkvitriol, Magnesiumsulfat u. a. gemessen und V. v. Lang<sup>6)</sup> solche von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. Die Flächen waren nach

1) So kennt Naumann, Elemente der Mineralogie, Leipzig 1846, S. 459, eine Verschiedenheit mit dem Wechsel im Verhältnis der Substituenten. »In diesem Falle müssen nämlich die übrigen, von der Krystallform nicht unmittelbar abhängigen physischen Eigenschaften, wie z. B. Härte, spezifisches Gewicht, Farbe, Glanz, Pellucidität größeren oder geringeren Veränderungen unterliegen, wofür der Pyroxen, Amphibol, Granat, Epidot usw. sehr auffallende Belege liefern, indem ihre Varietäten zum Teil außerordentlich verschieden erscheinen.«

2) Pogg. Ann. 1874, Erg.-Bd. 5, 174.

3) Tschermaks min. Mitt. 1876, S. 59.

4) Zeitschr. d. d. geol. Gesellsch. 1872, 24, 484.

5) Pogg. Ann. 1854, 91, 324.

6) Sitz.-Ber. Wiener Akad., math.-naturw. Kl., 1858, 81, 85.

diesen Beobachtungen bei den Mischungen anders geneigt als bei den reinen Salzen. Eine Regelmäßigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung konnte auf Grund der Versuche nicht abgeleitet werden. Dufet<sup>1)</sup> hat einen Winkel einer größeren Reihe von Mischkrystallen von  $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ — $SO_4Zn \cdot 7H_2O$  gemessen und gefunden, daß die Werte mit der Zusammensetzung sich ändern und innerhalb der Grenzwerte der reinen Salze liegen. Die Schlußfolgerung aus der Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung, daß die Änderung proportional der chemischen Zusammensetzung erfolge, ist jedoch nicht stichhaltig genug, um daraus eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit ableiten zu können. Die Winkelunterschiede sind bei den beiden reinen Salzen nur sehr gering<sup>2)</sup>, so daß innerhalb größerer Schwankungen in der procentischen Zusammensetzung dieselben Winkelwerte innerhalb der erreichbaren Genauigkeit der Messungen sich berechnen. Das abgeleitete Gesetz ist deswegen nur als angenähertes Gesetz bewiesen. Nachdem auch die ausgedehnten Versuche von Groth<sup>3)</sup> und Barker<sup>4)</sup> an Mischkrystallen der Perchlorate und Permanganate der Alkalien das Gesetz der Abhängigkeit der Winkel der Mischkrystalle von der Zusammensetzung nicht ergeben haben, entbehren wir noch eines wichtigen Hilfsmittels zur Erforschung des Aufbaues von Mischkrystallen. Doch haben die beiden letzteren Arbeiten zwei wichtige Tatsachen mit ziemlicher Sicherheit ergeben. Die Einheitlichkeit der Flächen wird anscheinend geringer, je weiter die Zusammensetzung des Mischkrystalles von den beiden reinen Salzen sich entfernt und es besteht eine Tendenz zur Ausbildung vicinaler Flächen. Ferner fanden beide Beobachter an Mischungen von  $ClO_4K$ — $MnO_4K$ , daß Winkel auftreten können, die außerhalb der Grenzen liegen, die die Winkel der reinen Salze bilden. Barker bringt diese Erscheinung in Zusammenhang mit der vicinalen Flächenausbildung. Bewiesen ist durch die genannten Arbeiten, daß die Neigung der Flächen bei Mischkrystallen mit der Zusammensetzung sich ändert und daß der Anordnung dieser Flächen gewisse Hindernisse entgegenwirken, was sich in den beobachteten Störungen äußert. Nicht bewiesen dagegen ist die Schlußfolgerung von Dufet, daß die Übereinanderlagerung der Netze ohne jede Condensation stattfindet. Man kann sich vorstellen, dem Mischkrystalle komme ein ganz bestimmtes Raumgitter zu, daß sich in bestimmter Weise, je nach der Zusammensetzung des Krystalles, vom Raumgitter der beiden reinen Salze ableite. Diesem Raumgitter können sich die beiden reinen Salze in ihren nur wenig verschiedenen Dimensionen angleichen; das gesamte Resultat wird von dem additiv sich berechnenden Raumgitter nur innerhalb der Fehlergrenzen abweichen und doch besteht

1) Bull. soc. fr. d. Min. 1889, 12, 22.

2) Der größte Unterschied zwischen  $Mg$ - und  $Zn$ -Salz beträgt 23'.

3) Pogg. Ann. 1868, 133, 498.

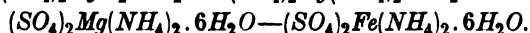
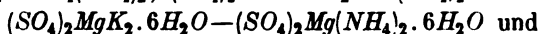
4) Diese Zeitschr. 1907, 43, 529.

für unsere Auffassung der Isomorphie ein wesentlicher Unterschied darin, ob eine solche Anpassung der Raumgitter oder ob bloß eine Übereinanderlagerung ohne jede Beeinflussung stattfindet.

### Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen.

Bereits Tschermak hat in seiner citierten Abhandlung darauf hingewiesen, daß es möglich sein müsse, das spezifische Gewicht der Mischkrystalle aus jenem der reinen Endglieder und der Zusammensetzung zu berechnen, wenn die Bildung eines Mischkrystalles ohne weitere chemische Wirkungen vor sich ginge. Er und vom Rath<sup>1)</sup> haben dann auch das spezifische Gewicht der Plagioklase additiv aus Zusammensetzung und Dichte von Albit und Anorthit berechnet. Übereinstimmung war um so eher zu erwarten, als der Unterschied in der Dichte der beiden Mineralien nur gering ist. Der Beweis für die Richtigkeit der Annahme ergab sich hieraus nur angenähert.

Eine genauere Erforschung der bestehenden Gesetzmäßigkeit war erst möglich, als eine genauere Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung zur Verfügung stand. Diesen Zweck erfüllt die von Retgers ausgearbeitete sogenannte Schwebemethode. Ihre Vorzüge erlaubten es dem genannten Forscher, mit größerer Genauigkeit die vermutete Beziehung zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung eines Mischkrystalles zu untersuchen. Die benutzten Mischungsreihen sind:



Die beobachteten spezifischen Gewichte und die rein additiv aus der Zusammensetzung berechneten Werte zeigten meist Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. In graphischer Darstellung erhält man eine gerade Linie, wenn man auf den Abscissen die Gewichtsprocente und auf der Ordinate die spezifischen Volumina abträgt. Retgers hat auch gleich eine weitere Verwendbarkeit seiner Methode gezeigt; dieselbe besteht darin, das spezifische Gewicht von unbekannten Modificationen zu bestimmen, sofern dieselben nur in Mischungen mit bekannten Körpern auftreten; man kann die Dichte bei isodimorphen Salzen auch für die unbekannte Modification ermitteln, wenn man die Zusammensetzung von Mischkrystallen, ihre Dichte und die Dichte der einen Componente kennt. Als Beispiel diene die isodimorphe Reihe  $SO_4Fe.7H_2O - SO_4Mg.7H_2O$ .

Retgers folgert aus seinen Versuchen den reinen additiven Charakter des spezifischen Gewichtes der isomorphen Mischkrystalle, der eine Berechnung nach der Formel:

$$S = s_1 + \frac{a_v}{400} (s_2 - s_1)$$

1) Pogg. Ann. 1873, 144. 329.

( $a_v$  = Anzahl der Vol.-Proc. des Körpers mit dem spec. Gew.  $s_2$ ) ermögliche und spricht das Gesetz in folgender Weise aus:

»Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen spezifischem Gewichte und chemischer Zusammensetzung.«

Durch die Resultate von Retgers hat das spezifische Gewicht eine große Bedeutung erlangt zum Nachweise der Isomorphie. Es ist das einfachste Hilfsmittel bei der Prüfung der Mischkrystalle überhaupt und bei der Beantwortung der Frage, ob zwei Körper isomorph sind oder nicht. Retgers hat die Fruchtbarkeit seiner Anwendung selbst in umfangreichem Grade gezeigt und zahlreiche Irrtümer beseitigt.

Jedenfalls ist durch die Versuche von Retgers bewiesen, daß die spezifischen Gewichte von isomorphen Mischkrystallen eine kontinuierliche Function ihrer chemischen Zusammensetzung sind. Es kann auch die Schlußfolgerung richtig sein, daß das spezifische Gewicht rein additiv aus dem spezifischen Gewichte der beiden Componenten in reinem Zustande sich berechnen lasse. Nicht überzeugend bewiesen ist jedoch die Anschauung, daß die beiden Componenten mit ihrer wirklichen Dichte im reinen Zustande in den Mischkrystall eintreten. Ich konnte gerade für die Retgersschen Beispiele zeigen, daß Beobachtung und Berechnung auch dann nicht minder gut übereinstimmen, wenn man annimmt, daß die Componenten gleiche Molekularvolumina im Mischkrystalle haben, also mit etwas veränderten spezifischen Gewichten in den Mischkrystall eintreten, aus denen dann die Dichte des Mischkrystalles rein additiv sich berechnet. Diese Auffassung unterscheidet sich wesentlich von der Anschauung von Retgers, welcher schließt, daß bei der Bildung eines Mischkrystalles weder Contraction noch Dilatation stattfindet. Nach der ersteren Anschauung erleiden beide Componenten kleine Änderungen in ihren Volumen, nämlich innerhalb der Grenzen der Molekularvolumina; diese Änderungen entsprechen einer gleichzeitigen Contraction und Dilatation. Die von Retgers mitgetheilten Beispiele gestatten eine Entscheidung der Frage nicht, da bei ihnen solche Änderungen, welche innerhalb der engen Grenzen der Molekularvolumina liegen, nicht mehr nachzuweisen sind, zumal da nur die Summe von Dilatation und Contraction zu beobachten ist, nicht beide getrennt. Das Gewicht der Raumeinheit des Mischkrystalles, sein spezifisches Gewicht, ist die Summe der Gewichtsanteile der beiden Componenten; das Volumen selbst ist die Summe der Volumenanteile beider Componenten. Diese beiden letzteren Summanden sind aber, wenn wir jede Volumenänderung der beiden Componenten, also jede Contraction und Dilatation ausschließen, andere als wenn wir eine solche innerhalb der Verschiedenheit der Molekularvolumina zulassen. Die geringe, für eine Annäherung der Molekularvolumina nötige Contraction ver-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1889, 8, 497; 1890, 6, 236.

ringert den einen Summanden, die gleichzeitige Dilatation der zweiten Componenten vergrößert den anderen. Die beiden Veränderungen heben sich in der Summierung ganz auf, wenn eine bestimmte Contraction des einen Anteiles eine ebenso große Dilatation des anderen hervorruft; immer aber subtrahieren sie sich, so daß die gesamte Summe nie große Verschiedenheit zeigen wird<sup>1)</sup>, ohne oder bei gleichzeitiger Contraction und Dilatation, zumal da bei isomorphen Substanzen wegen der Ähnlichkeit der Molekularvolumina äquivalente Raumteile nur geringe Deformationen verlangen. Die Summanden sind aber in unseren beiden Fällen stärker verschieden. Die Größe dieser Summanden konnte Retgers nicht ermitteln, und die Annahme, daß es gerade jene seien, die den unveränderten Raumanteilen der beiden Componenten entsprechen, ist nicht hinreichend begründet; deswegen ist nochmals zu betonen, daß die Schlußfolgerung nicht gerechtfertigt ist, bei isomorphen Mischkrystallen finde weder Contraction noch Dilatation statt und die Componenten seien rein mechanisch, ohne jegliche Veränderung, gemengt. Diese Schlußfolgerung könnte leicht zu weiteren falschen Anschauungen über Isomorphie führen; so sind nach ihr Lücken in Mischungsreihen nicht zu erwarten. Die Frage, ob Contraction oder Dilatation im Mischkrystalle stattfindet, hat sich bisher einer experimentellen Prüfung entzogen und wir sind bei ihrer Beantwortung ausschließlich auf eine Gegenüberstellung aller bisher über Mischkrystalle bekannten Tatsachen angewiesen. Hierauf soll unten eingegangen werden.

### Die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle.

Daß die optischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen, je nach der Zusammensetzung, verschieden waren, hat die Untersuchung verschiedener isomorpher Mineralgruppen gezeigt. Eine Gesetzmäßigkeit hierin hat zuerst M. Schuster<sup>2)</sup> gefunden. Er hat die optischen Eigenschaften einer Reihe verschieden zusammengesetzter Plagioklase untersucht, die ja Tschermak als isomorphe Mischung von Albit und Anorthit erkannt hatte, und gefunden, daß diese Eigenschaften sich continuierlich mit der Zusammensetzung ändern. Die Auslöschungsschiefe z. B. läßt sich als ein-

---

1) Ein Beispiel soll dies klar machen. Zwei Würfel von beliebiger verschiedener Größe zweier isomorpher kubisch krystallisierender Substanzen mit geringer Verschiedenheit im Molekularvolumen liefern einen Mischkrystall, dessen Größe gleich der Summe der beiden Würfel ist, sowohl bei Annahme eines Ausgleiches der Molekularvolumina, also von gleichzeitiger Contraction und Dilatation, wie auch ohne eine solche. Im letzteren Falle sind die Summanden des neuen Würfels einfach die beiden Würfel. Im ersteren Falle jedoch sind die Summanden andere; der eine Würfel ist vergrößert, der andere entsprechend verkleinert. Der Unterschied ist der, daß im ersten Falle die ursprüngliche Verschiedenheit im Molekularvolumen bleibt, im letzteren aber hierin eine Änderung eintritt; dies bedingt jedoch einen bedeutenden Unterschied der beiden Componenten im Mischkrystalle, z. B. hinsichtlich der Schmelzbarkeit, Löslichkeit.

2) Tschermaks Miner. u. petr. Mitt. 1880, 8, 117; 1882, 5, 189.

fache Function des Mischungsverhältnisses von Albit und Anorthit dartun. Sénarmont<sup>1)</sup> hatte bereits früher anlässlich eines Vergleiches der optischen Eigenschaften isomorpher Körper eine allmähliche Änderung des optischen Verhaltens von Mischkrystallen des negativen  $S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$  mit dem positiven  $S_2O_6Pb \cdot 4H_2O$  mit wechselnder Zusammensetzung beobachtet. Deutlicher waren seine Beobachtungen an Mischkrystallen von Kalium- und Ammoniumseignettesalz. Die Ebenen der optischen Axen liegen bei den beiden isomorphen Salzen senkrecht zu einander. Tritt nun das zweite Salz in die Krystalle des ersteren ein, so wird der Axenwinkel kleiner; dann werden die Krystalle der Reihe nach für die verschiedenen Farben einaxig und schließlich, mit Annäherung an das zweite Salz, gehen die Axen in der zweiten senkrechten Ebene aus einander. Sénarmont wendet seine Erfahrungen an künstlichen gemischten Krystallen auf die Deutung des optischen Verhaltens der Glimmer an.

Bei den Plagioklasen hatte sich zwar eine recht einfache Beziehung zwischen optischen Eigenschaften und dem Mischungsverhältnis der beiden Componenten ergeben, aber angesichts der Complicirtheit der Moleküle ist eine Verallgemeinerung des erhaltenen Gesetzes doch nicht ohne weiteres möglich. Dufet, Mallard u. a. wählten darum die leichter zugänglichen künstlichen Mischungen einfacherer Körper.

Nach Dufet<sup>2)</sup> ist der Brechungsexponent  $N$  eines Mischkrystalles:

$$N = Kn + K'n',$$

wobei  $K$  und  $K'$  die Anzahl der Moleküle einer jeden Componente ( $K + K' = 1$ ) und  $n$  und  $n'$  die zugehörigen Brechungsexponenten sind. Diese Gleichung gilt für jeden einzelnen Brechungsindex eines doppeltbrechenden Krystalles; der Inhalt der Gleichung ist: In einem isomorphen Mischkrystalle ist jeder Brechungsindex eine lineare Function der beiden entsprechenden Indices der reinen Componenten und des Mischungsverhältnisses derselben. Die Ableitung ist folgende: Aus der Beziehung, die nach Gladstone zwischen Dichte und Brechungsquotient besteht, ergibt sich für Mischkrystalle:

$$pe \cdot \frac{n-1}{d} + p'e' \cdot \frac{n'-1}{d'} = (pe + p'e') \cdot \frac{N-1}{D}$$

( $p$  und  $p'$  sind die Anzahl der Äquivalentgewichte  $e$  und  $e'$  der beiden Componenten mit den Indices  $n$  und  $n'$ ;  $N$  und  $D$  beziehen sich auf den Mischkrystall). Nun ist

$$D = \frac{pe + p'e'}{\frac{pe}{d} + \frac{p'e'}{d'}}$$

Dufet setzt nun noch  $\frac{e}{d} = \frac{e'}{d'}$ , indem er Gleichheit der Molekularvolumina annimmt. Dieses ist aber nur angenähert der Fall; die Molekularvolumina

1) Ann. chim. phys. 1854, (3) 83, 394; Pogg. Ann. 86, 35.

2) Compt. rend. 1878, 86, 880; Bull. soc. min. d. Fr. 1880, 3, 480; Compt. rend. 1884, 99, 990.

isomorpher Körper können sogar ziemlich Verschiedenheit zeigen, wie wir an verschiedenen Beispielen sehen werden.

Mallard<sup>1)</sup> setzt ebenfalls Gleichheit der Molekularvolumina voraus. Einen Mischkrystall kann man dann sich aus abwechselnden, gleich dünnen, parallel orientierten Lamellen der unveränderten Componenten bestehend denken. Im rhombischen Systeme haben die Elasticitätsaxen des optischen Ellipsoides bei allen Lamellen die gleiche Orientierung; die Axen des resultierenden Ellipsoides erscheinen als Summe der Axen der einzelnen Ellipsoide und die optischen Eigenschaften erscheinen als Summe der optischen Wirkungen der unveränderten Einzelcomponenten. Die Anwendung der allgemeineren Formel von Mallard auf einige untersuchte Reihen von Mischkrystallen ergaben weniger gute Übereinstimmung wie die Berechnungen von Dufet.

Die experimentellen Untersuchungen, welche noch nicht in allzu großer Zahl vorliegen, sind folgende:

Dufet hat seine Formel zum ersten Male geprüft an Mischkrystallen der beiden rhombischen Salze  $SO_4Mg \cdot 7H_2O$  und  $SO_4Ni \cdot 7H_2O$ . Die berechneten und beobachteten Werte von  $\beta$  zeigen allerdings gute Übereinstimmung. Später hat Lavenir<sup>2)</sup> Mischkrystalle von Kalium- und Ammoniumseignettesalz untersucht. Er bestimmte alle drei Brechungsindices an fünf verschiedenen Mischungen. Berechnung und Beobachtung stimmten innerhalb der Fehlergrenzen, während die Formel von Mallard Abweichungen ergab, die größer waren als die Fehlergrenze.

Fock<sup>3)</sup> konnte bei den von ihm untersuchten Beispielen das Gesetz von Dufet nicht durchaus bestätigen. Bei Kaliumalaun-Thalliumalaun lagen die Abweichungen zum Teil außerhalb der Fehlergrenze, ja es wurden sogar Mischkrystalle erhalten, deren Brechungsindices nicht zwischen die Werte für die beiden reinen Salze fielen. Doch konnte später Dufet zeigen, daß die Brechungsindices beim Thalliumalaun ungenau bestimmt waren und daß die Übereinstimmung besser wurde, als er den von Soret beobachteten Wert der Berechnung zugrunde legte. Bei Strontiumhyposulfat-Bleihyposulfat ergab die Beobachtung Übereinstimmung mit dem Gesetze von Dufet, während die Übereinstimmung bei den Mischkrystallen von  $SO_4Mg \cdot 7H_2O - CrO_4Mg \cdot 7H_2O$  wiederum schlechter war; Dufet erklärt diesen Mangel durch den Hinweis, daß die Mischkrystalle möglicherweise nicht einheitlich waren.

Weitere Untersuchungen von Dufet und Wyruboff<sup>4)</sup> (die Beobachtungen des letzteren hat teilweise auch Mallard benutzt) betreffen die Änderung des Winkels der optischen Axen. Es wurde der Winkel der optischen Axen innerhalb verschiedener Mischungsreihen beobachtet; andererseits wurde dieser Winkel aus den Brechungsindices berechnet, die ihrerseits wieder aus der Zusammensetzung der Mischungen nach der Formel von Dufet durch Rechnung gefunden waren. So ergab sich sehr gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung bei verschiedenen Mischungen des Salzpaars  $SO_4Mg \cdot 7H_2O - SO_4Zn \cdot 7H_2O$ , wobei allerdings der Unterschied bei den beiden reinen Salzen nur  $70^\circ 30'$  beträgt. An den Mischungen von

1) Ann. d. mines 1876, (3) 10; 1884, 19, 256; Bull. soc. fr. min. 1880, 3, 4.

2) Bull. soc. fr. min. 1894, 17, 153.

3) Diese Zeitschr. 1880, 4, 483.

4) Bull. soc. fr. 1879, 2, 94; 3, 69.

$SO_4K_2-SO_4(NH_4)_2$ ,  $SO_4K_2-CrO_4K_2$  (Wyrouboff) und  $SO_4Mg.7H_2O-SO_4Ni.7H_2O$  (Dufet) fand Mallard auch für seine Formel gute Übereinstimmung.

Zu erwähnen ist noch, daß nach Versuchen von G. Bodländer<sup>1)</sup> auch das optische Drehungsvermögen von Mischkrystallen sich additiv aus dem Drehungsvermögen der beiden Componenten berechnet nach der Formel  $\alpha'' = \frac{m\alpha + (100-m)\alpha'}{100}$ . ( $\alpha'' =$

Drehungsvermögen des Mischkrystalles,  $m$  Anzahl der Moleküle des einen Salzes auf 100 Moleküle,  $\alpha$  Drehungsvermögen dieses Salzes,  $\alpha'$  Drehungsvermögen des zweiten Salzes.)

Zur Prüfung der Formel dienten Mischkrystalle von  $S_2O_6Sr.4H_2O-S_2O_6Pb.4H_2O$ . Es ergab sich zwar eine ziemliche Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten, allein Bodländer weist selbst auf einige Fehlerquellen bei der Beobachtung hin, insbesondere darauf, daß beim  $Sr$ -Salz infolge von Verwachsung von rechts- und linksdrehenden Krystallen der Wert für das Drehungsvermögen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Jedenfalls ist die Richtigkeit des Gesetzes nicht so sicher bewiesen, daß Schlüsse auf den Aufbau der Mischkrystalle bindend sind.

Die wichtige Schlußfolgerung, die man aus der Gültigkeit des Gesetzes von Dufet für den Aufbau von Mischkrystallen ziehen muß und auch wirklich gezogen hat, besteht darin, daß die beiden Componenten ohne jedwede Änderung in den Mischkrystall eintreten. Die Berechtigung dieser Folgerung ist zu prüfen.

Nachdem die Molekularvolumina isomorpher Körper nicht gleich sind, kommen die auf Grund der Anwendung der Gladstoneschen Regel berechneten Werte den wirklichen Werten nicht ganz gleich. Die Annäherung ist um so größer, je mehr sich die Molekularvolumina nähern. Sie sind immer mit einem Factor zu multiplicieren, der allerdings von Eins wenig verschieden ist; die Verschiedenheit ist um so größer, je mehr das Verhältnis der Molekularvolumina von Eins abweicht. Bei größeren Abweichungen im Molekularvolumen, wie sie auch tatsächlich bei isomorphen Körpern auftreten können, ist auch die Abweichung des Factors von Eins größer. Bei  $SO_4Mg.7H_2O-SO_4Ni.7H_2O$  ist das Verhältnis der Molekular-

volumina  $\frac{147,3}{143,9}$ , nachdem die genau nach der Schwebemethode bestimmten spezifischen Gewichte 1,677<sup>2)</sup>, bzw. 1,953<sup>3)</sup> sind. Entsprechend diesem Factor berechnen sich also andere Werte, als sie Dufet berechnete. Das Gesetz ist also zum mindesten bloß angenähert genau zu ermitteln, was auch Dufet schon erwähnte<sup>4)</sup>. Verschiedenheiten im Molekularvolumen kommen nicht mehr zum Ausdrucke, wenigstens nicht bei den untersuchten Beispielen.

Außerdem ist das angewandte Verfahren nicht ohne Mängel. Zur Analyse diente immer eine größere Anzahl von Krystallen, deren gleichmäßige

1) Inaug.-Diss. Breslau 1882. Ref. diese Zeitschr. 9, 309.

2) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 1889, 3, 538.

3) Goßner, Ber. d. d. chem. Ges. 1907, 40, 2374.

4) Pockels, N. Jahrb. f. Min. usw. 1893, Beil.-Bd. 8, 117; diese Zeitschr. 23, 635.



Zusammensetzung nicht sichergestellt ist. Die Zusammensetzung des einzelnen optisch untersuchten Krystalles kann von der mittleren, durch die Analyse erhaltenen Zusammensetzung abweichen. Daß Schwankungen möglich sind, beweisen Beispiele von Fock. Bei zwei Proben schwankten die Brechungsindices für verschiedene Krystalle von 1,4914—1,4943, bzw. 1,4909—1,4936. Die Ursache dieser Verschiedenheit in den Werten ist jedenfalls die verschiedene Zusammensetzung der Krystalle.

Nach allen bisher aufgeführten Beobachtungen sind die optischen Eigenschaften continuierliche Functionen des Mischungsverhältnisses und der optischen Eigenschaften der Componenten im reinen Zustande. Die Beziehung nähert sich sehr einer linearen Function. Daß wirklich eine genau lineare Beziehung zu den Eigenschaften der reinen Endglieder bestehe, ist noch nicht sichergestellt.

In Gegensatz zu den bisherigen Resultaten stehen Versuche von G. Wulff<sup>1)</sup>. Nach ihm kann man optisch einen Mischkrystall in keiner Weise als eine einfache Aneinanderstellung der Teilchen der ihn bildenden Mischungscomponenten auffassen. Leider beziehen sich seine Messungen nur auf die Stärke der Doppelbrechung und der Unterschied hierin ist bei den untersuchten Salzpaaren  $SO_4K_2—SO_4(NH_4)_2$  und  $SO_4Rb_2—SO_4(NH_4)_2$  verhältnismäßig gering, so daß nur die kleinen Änderungen einer an und für sich schon kleinen Größe beobachtet werden konnten. Dagegen ist der Verwendung der Dichte zur Identifizierung des jeweils untersuchten Mischkrystalles der Vorzug zu geben vor der Analyse eines Gemenges von Krystallen, aus dem man dann erst einen beliebigen Krystall, vielleicht nicht genau von der mittleren Zusammensetzung, zur Untersuchung benutzt.

Wulff sieht von der Annahme einer Gleichheit der Molekularvolumina ab, die ja tatsächlich nicht existiert; die Quotienten  $\frac{pe}{d}$  und  $\frac{p'e'}{d'}$  sind die Volumina, mit denen die beiden Componenten am Mischkrystalle teilnehmen, wenn eine gegenseitige Beeinflussung nicht stattfindet. Setzt man sie gleich  $v$  und  $v'$ , so ergibt sich für den Brechungsindex der Mischung

$$N = vn + v'n'.$$

Die Beobachtungen von Wulff stimmen nun nicht zu dieser Formel, woraus gefolgert wird, daß keine lineare Beziehung bestehe zwischen der Größe der Brechungsindices des Mischkrystalles und der Mischcomponenten.  $v$  und  $v'$  sind etwas verschieden von  $K$  und  $K'$  (in der Formel von Dufet), kommen ihnen aber um so näher, je ähnlicher die Molekularvolumina sind. Bei dem Beispiele, auf das Wulff sich hauptsächlich stützt,  $SO_4Rb_2—SO_4(NH_4)_2$ , sind nun die Unterschiede im Molekularvolumen gering, so daß das Resultat dasselbe ist, ob man nach Wulff oder nach Dufet rechnet

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1907, 42, 558.

Im folgenden ist eine Berechnung gemacht für das von Dufet untersuchte Beispiel  $SO_4Mg.7H_2O - SO_4Ni.7H_2O$ , sowohl unter der Annahme der Gleichheit der Molekularvolumina (I) als für die beiden verschiedenen Volumina 147,3 und 143,9 (II).

	Versuch von Dufet beob.	N	Ber. I	N	Ber. II
Nr. 1	1,4645	1,4641 = (1,0799 + 0,3842)	1,4639 = (1,0864 + 0,3775),		
Nr. 2	1,4675	1,4681 = (0,9082 + 0,5599)	1,4679 = (0,9154 + 0,5525),		
Nr. 4	1,4790	1,4788 = (0,4497 + 1,0291)	1,4787 = (0,4541 + 1,0246),		
Nr. 5	1,4830	1,4814 = (0,3376 + 1,1438)	1,4814 = (0,3436 + 1,1378).		

Das Endresultat ist für beide Rechnungsweisen fast das gleiche; aber die beiden entsprechenden Summanden lassen einen ziemlichen Unterschied erkennen. Es wäre denkbar, daß im Mischkrystalle die Molekularvolumina etwas verschieden wären vom Volumen im reinen Zustande; die Folge wären natürlich auch etwas andere Werte für die Brechungsindices. Würde z. B. Gleichheit der Molekularvolumina eintreten, so würde dies eine kleine Änderung in den Werten von  $v$  und  $v'$  bedingen ( $v + v'$  ist immer gleich 1).  $n$  und  $n'$  würden sich auch gleichzeitig etwas ändern; zu einem größeren Werte von  $v$  würde ein kleinerer Wert von  $n$  gehören, entsprechend der eingetretenen Verdünnung; bei  $v'$  und  $n'$  wäre das Verhältnis umgekehrt. Daß die Brechungsindices mit Änderungen in der Dichte, also auch im Molekularvolumen, zu- oder abnehmen, ergibt sich aus den Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen<sup>1)</sup>. Die Folge wären wiederum etwas andere Summanden; die Summe würde aber wiederum wegen des gegenseitigen Ausgleiches sehr ähnlich werden.

Wenn wir von den Resultaten von Wulff absehen, so besteht unsere jetzige Kenntnis der optischen Eigenschaften von Mischkrystallen nur darin, daß eine gesetzmäßige Änderung mit der Zusammensetzung stattfindet. Das geltende Gesetz ist noch nicht exact, das Gesetz der Additivität nur angenähert ermittelt. Jedenfalls ist aus den bisherigen Untersuchungen über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle nicht einwandfrei die Schlußfolgerung zu ziehen, daß in isomorphen Mischkrystallen die beiden Componenten, ohne jede gegenseitige Beeinflussung, genau mit ihren Eigenschaften in reinem Zustande vorhanden sind.

Bei der Besprechung der optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen dürfen die sog. optischen Anomalien nicht unerwähnt bleiben. Wenn zwei kubisch krystallisierende Substanzen in reinem Zustande sich vollkommen normal verhalten, während ihre Mischkrystalle optische Anisotropie wahrnehmen lassen, so ist, wenn überhaupt, die Anwendung der Bezeichnung optische Anomalien gerechtfertigt. Die Erscheinung<sup>2)</sup> scheint bei Mischkry-

<sup>1)</sup> Tutton, diese Zeitschr. 1895, 24, 23.

<sup>2)</sup> E. v. Fedorow, diese Zeitschr. 1899, 31, 579.

stallen recht häufig zu sein und wurde vermutlich nur deswegen nicht häufiger beschrieben, weil die meisten Krystalle an und für sich schon optisch anisotrop sind und weil die optische Prüfung nicht immer parallel mit anderen Untersuchungen ging. Bei kubisch krystallisierenden Substanzen sind die Beobachtungen ziemlich zahlreich. Bekannte Beispiele sind die Mischkrystalle von Baryum- und Strontiumnitrat und Mischkrystalle der Alaune. Einige weitere Beispiele sind im folgenden beschrieben; es sind dies gemischte Krystalle von Chlorkalium und Bromkalium und solche der hexagonal krystallisierenden Salze  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Im vorhergehenden mußte die Frage nach der sog. Additivität der physikalischen Eigenschaften isomorpher Mischungen näher beleuchtet werden. Die Additivität soll darin bestehen, daß diese Eigenschaften eine lineare Function der Eigenschaften der Componenten sind. Unter den letzteren sind die direct zu messenden Eigenschaften der Componenten in ihren gewöhnlichen reinen Krystallen verstanden. Bei Gültigkeit des aufgestellten Gesetzes würden die Mischkrystalle einfach als mechanische Gemenge der beiden Componenten in ihrem gewöhnlichen Zustande erscheinen. Daß die Gesetze in dieser Fassung eine angenäherte Gültigkeit haben, soll nicht bezweifelt werden, ebensowenig ihre große Bedeutung für die Weiterentwicklung der Lehre vom Isomorphismus. Sie lieferten ja auch ein einfaches Mittel zur Scheidung von isomorpher Mischung und chemischer Bindung. Aber die genaue Gültigkeit im eben ausgesprochenen Sinne ist nicht erwiesen. Es sind ebensogut gesetzmäßige Änderungen in den beiden Componenten denkbar, entsprechend ihrer geringen Verschiedenheit in den Volumenverhältnissen; mit diesen veränderten Eigenschaften treten dann die beiden Componenten in den Mischkrystall ein, dessen Eigenschaften sich jetzt additiv aus den etwas veränderten Eigenschaften der beiden Mischungsglieder berechnen. Nach welchen Gesetzen die Änderungen in den Componenten erfolgen, ob direct proportional mit der Zusammensetzung, ist noch nicht ermittelt; jedenfalls ist die Änderung derart, daß die physikalischen Eigenschaften eines Mischkrystalles continuierlich mit der Zusammensetzung sich ändern. Die physikalischen Eigenschaften erscheinen bei beiden Auffassungen als Summe der Eigenschaften der beiden Componenten, entsprechend ihrem Mischungsverhältnisse. Nur die Summanden sind bei beiden Auffassungen verschieden und zwar wird der eine Summand größer, wenn der andere kleiner wird, da die Änderung in den Componenten als Folge einer wechselseitigen Änderung im Molekularvolumen angenommen wird. Die Verschiedenheit der beiden Summen ist also nicht groß zu erwarten. Trotzdem sind die Grundanschauungen über den Aufbau des Krystalles wesentlich verschieden. Meine Ausführungen wenden sich nicht so fast gegen die oben aufgestellten Gesetze, die annähernde Richtigkeit heanspruchen

können, als vielmehr gegen die vielfach ausgesprochene und verbreitete Meinung, durch die Untersuchungen über Additivität der physikalischen Eigenschaften sei bewiesen, daß die Mischkrystalle mechanische Gemenge der beiden Componenten in ihrem ursprünglichen reinen Zustande seien. Diese Auffassung wird direct widerlegt durch die gleich zu erwähnenden Untersuchungen über die Gleichgewichte zwischen Mischkrystallen und deren Lösung, bzw. Schmelze.

### Gleichgewicht zwischen Mischkrystallen und Lösung.

Zuerst haben wohl v. Hauer<sup>1)</sup>, Mulder<sup>2)</sup> und Rüdorff<sup>3)</sup> mit der Löslichkeit von Gemischen zweier Körper, darunter auch isomorpher, sich befaßt. v. Hauer weist bereits darauf hin, daß bei isomorphen Salzen Verdrängung stattfindet und erkennt darin einen Unterschied gegenüber gewöhnlichen Salzgemischen. Rüdorff erkannte einen Gegensatz zwischen solchen Gemengen von Salzen, welche eine constante Lösung liefern und solchen, welche dies nicht tun; unter den letzteren nennt er verschiedene isomorphe Salzpaare und Salze, welche zu Doppelsalzen zusammenzutreten; die Lösung ist ihrer Zusammensetzung nach abhängig von dem Mengenverhältnisse, in welchem die beiden im Überschuße vorhandenen Salze zur Verfügung stehen. Ein Zusammenhang blieb aber unbekannt, nachdem der ungelöste Teil seiner Form und Zusammensetzung nach unberücksichtigt blieb. Über das Mischungsverhältnis in den Mischkrystallen und seine Beziehung zur Zusammensetzung der Lösung hatte nur Rammelsberg<sup>4)</sup> einige angenäherte Angaben gebracht. Er hat für eine größere Reihe von Salzpaaren aus abgewogenen Mengen Lösungen hergestellt und die daraus erhaltenen Krystalle analysiert und Verschiedenheit der Verhältnisse der beiden Componenten in Mischkrystall und Lösung beobachtet. Weltzien<sup>5)</sup> hat bereits die Bedingungen zu ermitteln gesucht, unter denen gemischte Lösungen von Kupfersulfat einerseits und Zink-, Eisen- oder Nickelsulfat andererseits Krystalle des Hydrates mit 5 oder mit  $7H_2O$  liefern. Das allgemeinere Resultat dieser genannten Untersuchungen war: Es gibt Salzpaare, welche eine vollkommen bestimmte Lösung liefern bei Überschuß an beiden Salzen, und Salzpaare, welche keine bestimmte Lösung liefern. Es war aber weder ein richtiges Auseinanderhalten und noch viel weniger eine Erklärung für die Löslichkeit isomorpher Salze den Untersuchungen zu entnehmen.

Den Leitfaden für die Erklärung der Erscheinungen beim Lösen von isomorphen Salzpaaren brachte H. W. Bakhuis Roozeboom<sup>6)</sup> durch Anwendung der Gibbsschen Phasenregel auf die Gleichgewichte zwischen zwei Verbindungen und einem Lösungsmittel. Eine constante Lösung geben zwei Salze, welche sich gegenseitig nicht beeinflussen; keine bestimmte Lösung liefern die Salzpaare, welche ein Doppelsalz bilden. Das letztere Verhalten zeigen auch zwei isomorphe Salze. Voraussetzung ist bei den theoretischen

<sup>1)</sup> Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1866, 53, 2. Abt., 324; Journ. f. prakt. Chemie 1868, 103, 444.

<sup>2)</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1866, 65.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 1873, 148, 456.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 1854, 91, 324.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1854, 91, 413.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 1894, 8, 534.

Ableitungen von Roozeboom, daß die isomorphen Mischkrystalle homogen sind und ihre Zusammensetzung sich kontinuierlich ändert. Der Mischkrystall bildet eine einzige Phase, die im Gleichgewichte mit einer Lösung sich befindet, bei bestimmten Gleichgewichtsbedingungen, die Roozeboom unter Benutzung des Potentials von Lösung und Mischkrystall ableitet. Die osmotischen Drucke der Lösungen, welche mit einer einheitlichen Reihe von Mischkrystallen im Gleichgewichte stehen, bilden eine bestimmte Curve in Abhängigkeit von der Concentration der Componenten in den Mischkrystallen. Die Curve kann verschieden verlaufen. Bei unbegrenzter Mischbarkeit, also bei Möglichkeit aller Concentrationsverhältnisse in den Mischungen, verläuft sie kontinuierlich ohne Knick (mit Maximum oder Minimum oder ohne beide); begrenzte Mischbarkeit zeigt Knicke und horizontale Stücke auf der Curve des osmotischen Druckes an. Im Gleichgewichtszustande entspricht also bei constanter Temperatur und constantem Drucke jedes Mischungsverhältnis der Mischkrystalle bestimmten Werten für die Concentration der beiden Componenten in der Lösung. Das Mischungsverhältnis im Krystalle ist nur in besonderen Punkten der Curve gleich dem Mischungsverhältnisse in der Lösung; gewöhnlich sind beide verschieden.

Die Resultate der Ableitung von Roozeboom haben in der folgenden Zeit als Leitfaden gedient bei Untersuchungen über die Löslichkeit von Mischkrystallen<sup>1)</sup>. Roozeboom selbst hat gleich im Anschlusse an seine Abhandlung den Verlauf der Löslichkeitscurve für das Salzpaar  $\text{ClO}_3\text{K}$ — $\text{ClO}_3\text{Ti}$  untersucht<sup>2)</sup>.

**Gleichgewicht zwischen isomorphen Mischkrystallen und ihrer Schmelze.** Zusatz eines Körpers zur Schmelze eines anderen erniedrigt bekanntlich den Erstarrungspunkt für den Fall, daß der Stoff in reinem Zustande sich ausscheidet, und zwar derart, daß mit zunehmender Menge des zugesetzten Körpers der Schmelzpunkt immer tiefer sinkt. Das Gleiche findet für den ersten Körper statt, wenn der zweite allmählich in steigender Menge zugesetzt wird. Man erhält von jedem Schmelzpunkte aus ein Curvenstück; beide schneiden sich in einem Punkte, bei dem das Gemenge von bestimmter Zusammensetzung constant erstarrt, dem eutektischen Punkte.

Bei isomorphen Substanzen scheidet sich aber gleichzeitig auch die zugesetzte Substanz in einem bestimmten Verhältnis mit aus und es entsteht die Frage: Wie gestaltet sich der Verlauf der Erstarrungscurve in

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 1892, 9, 137; Muthmann und Kuntze, diese Zeitschr. 1894, 23, 368; Fock, diese Zeitschr. 1897, 28, 337 ff.

2) Der Vollständigkeit halber ist noch zu erwähnen, daß schon früher Duhem und auch Fock sich schon Rechenschaft zu geben suchten von den Löslichkeitsverhältnissen isomorpher Mischungen (s. Roozeboom l. c.).

Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnisse der beiden Componenten bei Ausscheidung von Mischkrystallen mit wechselnder Zusammensetzung?

Küster<sup>1)</sup> glaubte aus seinen Versuchen schließen zu müssen, daß die Krystalle, welche aus gemischten Schmelzen sich abscheiden, in ihrer Zusammensetzung stets mehr oder minder große Annäherung an das Mischungsverhältnis der Schmelze zeigen. Geringe Abweichungen sollen nur von den geringen Verschiedenheiten in den Volumenverhältnissen der isomorphen Componenten herrühren. Für ideale Isomorphie, d. h. vollkommene Gleichheit der Volumenverhältnisse, stellt er den Satz auf, daß der Schmelzpunkt isomorpher Gemische sich additiv berechnen lasse aus der molekularprocentischen Zusammensetzung der Mischungen und den Schmelzpunkten der Componenten. Ein isomorpher Mischkrystall hätte nach dieser Auffassung einen constanten Schmelzpunkt. Als Beweis dienen u. a. die Schmelzversuche mit den isomorphen Mischungen von Hexachlor- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -*R*-penten und Pentachlormonobrom- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -*R*-penten. Die berechneten und beobachteten Schmelzpunkte zeigen ziemlich Übereinstimmung. Daß das Gesetz von Küster nicht wirklich das Verhalten isomorpher Gemenge darstellen kann, ergibt sich schon aus den falschen Voraussetzungen, auf die es aufgebaut ist. Isomorphe Körper sind in ihren Volumenverhältnissen immer mehr oder minder verschieden und deswegen folgen in Wirklichkeit die Schmelzpunkte isomorpher Körper nicht diesem einfachen Gesetze. Es ergaben sich auch bald Beobachtungen, welche darauf hindeuteten, daß die Erstarrung eines isomorphen Gemenges nicht bei einem bestimmten Punkte stattfindet. Bruni<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, daß für Gemenge von Naphtalin und  $\beta$ -Naphtol nicht bei einer bestimmten Temperatur die Erstarrung erfolgt, sondern ein Erstarrungsintervall vorliege. Gegen constante Erstarrung spricht auch die Beobachtung, daß der eine Bestandteil im Mischkrystalle sich anreichern kann.

Roozeboom<sup>3)</sup> hat dann auf theoretischem Wege die Möglichkeiten bei der Erstarrung isomorpher Gemenge abgeleitet. Voraussetzung ist hierbei wieder wie oben die continuierliche Änderung in der Zusammensetzung und die Homogenität der sich abscheidenden Mischkrystalle. Dadurch erscheinen die Mischkrystalle als eine einzige Phase gegenüber der Schmelze. Die Gleichgewichte unterliegen wieder der Gibbsschen Phasenregel. Das thermodynamische Potential von Mischkrystall und Schmelze ändert sich mit der Temperatur. Ein System von Stoffen stellt sich nach der Gibbsschen Regel derart ins Gleichgewicht, daß die  $\zeta$ -Function ein Minimum wird. Auf Grund dieser Principien und unter Benutzung der graphischen Methode werden nun die Möglichkeiten beim Erstarren von Gemengen isomorpher

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, 5, 604; 1891, 8, 577.

2) Rendiconti Accad. dei Lincei 1898, 2, 188.

3) Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, 30, 385.

Körper abgeleitet. Die Einteilung ist bedingt durch die Möglichkeiten: Bildung einer ununterbrochenen Mischungsreihe, Lücke in der Mischungsreihe bei directer Isomorphie, zweierlei Arten von Mischkrystallen (Isodimorphie). Im ersten Falle ist die Erstarrungcurve continuierlich; diese Curve kann ein Maximum oder ein Minimum haben oder es können alle Schmelzpunkte zwischen denen der beiden Componenten liegen. Die einzelnen Fälle sind bedingt durch die gegenseitige Gestalt der  $\zeta$ -Curve für den Mischkrystall und für die Schmelze. Nur im Maximum und Minimum findet homogene Erstarrung statt; in allen übrigen Punkten sind die Mischkrystalle einer bestimmten Zusammensetzung im Gleichgewichte mit einer Schmelze von anderer Zusammensetzung.

Schreinemakers<sup>1)</sup> hat die hier angewandten Principien auch noch auf Mischkrystalle im System dreier Stoffe ausgedehnt und die große Zahl von Möglichkeiten, die sich dabei ergeben, systematisch behandelt.

Wegen der Analogie zwischen Umwandlungspunkt polymorpher Modificationen und dem Schmelzpunkte hat Roozeboom<sup>2)</sup> die Gleichgewichte zwischen zwei festen Phasen für isomorphe Mischkrystalle (polymorphe Umwandlung von Mischkrystallen) theoretisch behandelt. Die Umwandlung einer Mischung findet ebenfalls nicht homogen bei constanter Temperatur, sondern über ein bestimmtes Umwandlungsintervall hin statt; bei einer bestimmten Temperatur werden sich im allgemeinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mischkrystalle von verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewichte befinden. Ist ein Maximum oder ein Minimum in der Umwandlungcurve möglich, so ist in diesem wieder das Umwandlungsintervall gleich Null und die Concentrationsunterschiede in beiden Modificationen verschwinden. Je nach dem Grade der Mischbarkeit in beiden Modificationen ergeben sich wieder verschiedene Gruppen für die Umwandlungscurven.

In der Folgezeit war man bemüht, experimentell die verschiedenen Typen von Erstarrungs- und Umwandlungscurven, die man theoretisch abgeleitet hatte, an Beispielen zu realisieren. Als Beispiel sei das zuerst untersuchte<sup>3)</sup> Salzpaar  $\text{NO}_3\text{K} - \text{NO}_3\text{Ti}$  benannt, das die Erscheinungen bei der Erstarrung und Umwandlung zugleich erläutern kann.

Es wurde oben der Versuch gemacht, darzutun, daß jene Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle, für die man die Möglichkeit einer additiven Berechnung aus den Eigenschaften der reinen Endglieder entsprechend ihrem Mischungsverhältnisse mit angenäherter Gültigkeit nachweisen konnte, die Frage nicht zu beantworten gestatten, ob ein Mischkrystall ein rein mechanisches Gemenge sei oder ob eine gegenseitige Beeinflussung der beiden

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1905, 50, 469; 52, 513.

2) Ebenda 1899, 30, 413.

3) C. van Eyk, Zeitschr. f. phys. Chemie 1899, 30, 430; 1905, 51, 721.

Componenten stattfindet. Als Ursache hiervon ergab sich: Wenn man jene Eigenschaften auch vollkommen additiv berechnen könnte, so wäre doch nicht damit bewiesen, daß eine gegenseitige Beeinflussung ausgeschlossen sei. Es können vielmehr die Eigenschaften der Componenten, z. B. ihre Dichte, sich proportional ihrem Mischungsverhältniss ändern oder sogar derart beeinflussen, daß ein Ausgleich im Volumen stattfindet, und aus diesen etwas abweichenden Werten der Dichte kann dann rein additiv das spezifische Gewicht des Mischkrystalles berechnet werden. Für die Beantwortung der eben gestellten Frage scheinen aber die Resultate über die Schmelzpunkte isomorpher Mischkrystalle einen wesentlichen Beitrag zu liefern. Die Antwort, die uns das Verhalten der Mischkrystalle beim Schmelzen bringt ist die, daß tatsächlich im Mischkrystalle die einzelnen Componenten nicht mit ihren Eigenschaften in reinem Zustande vorhanden sind. Die Erstarrung eines Gemenges zweier isomorpher Körper ist dadurch verschieden von der Erstarrung eines Gemenges zweier indifferenten Stoffe, daß bei ersteren nie das reine Lösungsmittel, sondern immer, abhängig von der Zusammensetzung der Schmelze, ein ganz bestimmt zusammengesetztes Gemisch der beiden Componenten zur Ausscheidung gelangt. Ferner scheidet sich dieses Gemisch, auch wenn der niedriger schmelzende Körper vorherrscht, nicht notwendig unterhalb des niedriger liegenden Schmelzpunktes aus. Die geringe, sich mit ausscheidende Menge des höher schmelzenden Bestandtheiles beeinflußt also diesen zweiten Körper nicht bloß derart, daß keine Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt, sondern sie bewirkt zugleich, daß dieser letztere Körper sogar über seinem Schmelzpunkte noch in festem Zustande stabil sein kann. Dieselbe Änderung der Stabilität könnte man theoretisch durch Druck oder Zug, je nach der Volumenänderung beim Schmelzen, hervorrufen. Die Folge davon wäre natürlich auch Änderung der Dichte der Krystalle oder des Molekularvolumens. Die beiden Componenten beeinflussen sich also in dem isomorphen homogenen Mischkrystalle im Sinne einer gleichzeitigen Vergrößerung, bez. Verminderung ihrer Molekularvolumina derart, daß ihre Schmelzpunkte in dem homogenen Krystalle bei der entsprechenden Zusammensetzung identisch werden. Wir brauchen also zur Erklärung der Schmelzerscheinungen isomorpher Mischkrystalle keine chemische gegenseitige Beeinflussung der Componenten anzunehmen. Es genügt die Annahme einer gegenseitigen Beeinflussung der Molekularvolumina und dieselbe Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn wir auf die im folgenden beschriebenen Mischversuche zurückkommen werden.

Die Erscheinungen bei der Umwandlung isomorpher Mischkrystalle können ebenfalls als Folge einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Componenten in bezug auf ihr Molekularvolumen aufgefaßt werden.

Das sehr wahrscheinlich gewordene Resultat ist also, daß in isomor-



phen Mischkrystallen die beiden Componenten wirklich sich gegenseitig so beeinflussen, daß sie nicht mehr die Eigenschaften ihres reinen Zustandes besitzen, wobei aber auch eine chemische Änderung durch Kräfte innerhalb der Moleküle oder zwischen denselben nicht anzunehmen ist.

**Einige auffallende Resultate aus Schmelzversuchen an Gemischen.**

A. Steger<sup>1)</sup> hat auf Veranlassung von H. W. Bakhuis Roozeboom die Erstarrung und Umwandlung von Gemischen von  $HgJ_2$  und  $AgJ$  untersucht. Die beiden Salze besitzen je zwei enantiotrope Modificationen, die aber krystallographisch keine Beziehung zu einander aufweisen. Auch besteht in chemischer Hinsicht keine Analogie, die eine Möglichkeit der Bildung isomorpher Mischkrystalle erwarten ließe. Erstarrungs- und Umwandlungscurven sind nun nach Steger ganz entsprechend dem Verhalten isomorpher Mischkrystalle. So fällt auf seiten des Silberjodids (Umwandlungspunkt  $147^\circ$ ) durch Zusatz von  $HgJ_2$  der Umwandlungspunkt bis auf  $135^\circ$ ; ebenso steigt er auf seiten des Quecksilberjodides (Umwandlungspunkt  $127^\circ$ ) durch Beimischung von  $AgJ$  auf  $132^\circ$ . Eine weitere Umwandlung findet bei  $158^\circ$  statt, vermutlich eine Umwandlung in das Doppelsalz  $HgJ_2 \cdot 2AgJ$ .

Le Chatelier behauptete auf Grund der Erstarrungscurve die Isomorphie von  $CO_3K_2 - CO_3Na_2$  und Roozeboom<sup>2)</sup> ist geneigt, diese Isomorphie nicht für unmöglich zu halten.

Tammann und seine Schüler haben für eine große Anzahl von Paaren von Elementen die Schmelz- und Umwandlungserscheinungen zum Gegenstande der Untersuchung gemacht und die beobachteten Erscheinungen im Sinne einer Isomorphie gedeutet. Eine chemische Analogie war in vielen Fällen nicht mehr anzunehmen und so kommt Tammann<sup>3)</sup> zu dem Schlusse: »Bestimmender als die chemische Analogie auf die Fähigkeit der Elemente, Mischkrystalle zu bilden, ist die Temperatur der Krystallisation.«

Wäre die von den genannten Autoren angenommene Deutung richtig und wären die Krystalle wirklich isomorphe Mischkrystalle, dann würden die Resultate allerdings eine ganz bedeutende Erweiterung unserer Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung darstellen. Durch fortgesetzte Mischversuche würde sich für jeden Stoff die Zahl der Modificationen ganz wesentlich vermehren.  $HgJ_2$  und  $AgJ$  müßten nach den obigen Versuchen je vier Modificationen besitzen. Wie weit dann noch die chemische Analogie an der Bestimmung der Krystallform teilnimmt, wäre in keinem Falle mehr vorauszusehen. Es ist allerdings richtig, daß auch bei größerem chemischen Moleküle die chemische Analogie zweier Substituenten, bez. deren größere oder geringere Verschie-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 1903, 48, 595.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, 30, 397.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1907, 58, 456.

denheit nicht nur nach dem allgemeinen chemischen Verhalten des gesamten Moleküls (z. B. Bildung gleicher Hydrate, während bei kleinerem Moleküle entsprechende Hydrate nicht bekannt sind), sondern auch hinsichtlich der Bestimmung der Krystallform zurücktritt. Aber trotzdem möchte es scheinen, daß die obigen Resultate noch eines endgültigen sicheren Beweises bedürfen, bevor wir aus ihnen Schlußfolgerungen von weiterer Bedeutung ziehen. Für unsere Zwecke, die ja vorwiegend sich mit der Isomorphie als solcher und mit der Frage nach dem Aufbaue eines isomorphen Mischkrystalles beschäftigen, scheint die endgültige Sicherstellung der obigen Schlußfolgerungen nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein.

Die Bedenken, die man gegen die obige Deutung der Resultate anführen könnte, sind folgende: Bei den Beobachtungen fehlen leider meist ausreichende krystallographische Angaben, was eine gewisse Unsicherheit betreffs der Krystallform im Gefolge hat. Ebenso wird die Homogenität eben nur aus dem Verlaufe der Erstarrungs- und Umwandlungscurven gefolgert. Es ist aber auch ohne Bildung von isomorphen Mischkrystallen Mitausfallen des Lösungsmittels möglich, wie es bei den abnormen Gefrierpunktserniedrigungen der Fall ist, die man den normalen Gefrierpunktserniedrigungen und dem Gleichgewichte isomorpher Krystalle mit ihren Schmelzen gegenüberstellen muß. Außerdem kann man Bildung verschiedener Doppelsalze, die sich gegenseitig umsetzen, ebenso annehmen wie die Bildung verschiedener Modificationen. Es besteht die Möglichkeit zahlreicher Complicationen, welche in ihrer Gesamtheit die Erstarrungs- und Umwandlungscurven isomorpher Mischkrystalle vortäuschen können. Die Beziehung der anomalen Mischkrystalle (vom Verhalten des Eisensalmiaks) zu den wirklichen isomorphen Mischkrystallen harrt ebenfalls noch der Aufklärung und es ist nicht ausgeschlossen, daß die eventuellen Mischungen diesen anomalen Mischkrystallen zuzuzählen sind.

Die Frage der Isomorphie muß also bei solchen Mischversuchen noch offen bleiben und wir rechnen wohl am besten die Resultate der angestellten Untersuchungen neben den anomalen Mischkrystallen und den sogenannten massen-isomorphen Körpern noch zu den offenen Fragen auf dem Gebiete des krystallisierten Zustandes. Ihre endgültige Beantwortung wird, wenn alle diese Erscheinungen wirklich der Isomorphie zuzuzählen sind, die systematische Seite der Isomorphie allerdings wesentlich beeinflussen. Die Isomorphie selbst wird trotzdem der Ausdruck einer Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, also die Folge einer gewissen chemischen Analogie sein, die allerdings je nach den Bedingungen wechseln kann und vielleicht erst in der Bildung eines Mischkrystalles zum Ausdrucke kommt, wie dies in gewisser Beziehung bei isodimorphen Krystallen schon jetzt der Fall ist.

Die Bedeutung der Arbeiten von Roozeboom über die Gleichgewichte

zwischen Mischkrystallen und Lösung oder Schmelze, bez. zwischen den verschiedenen Modificationen von Mischkrystallen, liegt somit nicht so sehr darin, daß sie ein brauchbares Hilfsmittel für den Nachweis der Isomorphie, also für die systematische Seite der Isomorphie abgeben, sondern darin, daß sie uns einen Einblick in das Wesen der Isomorphie und in den Aufbau eines Mischkrystalles gewähren, mehr als dies die bisher untersuchten Gesetzmäßigkeiten der Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle ermöglichten.

Es wurde der Versuch gemacht, die isomorphen Mischkrystalle zur Bestimmung der Molekulargröße im krystallisierten Zustande zu benutzen. Nach Bodländer<sup>1)</sup> ist es jedoch keineswegs erwiesen, daß auf die isomorphen Mischkrystalle die Gas- und Lösungsgesetze anwendbar sind. Insbesondere ist noch in keinem Falle die Größe des Molekulargewichtes einwandfrei ermittelt. Diese Versuche gingen von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus. Man glaubte, entsprechend der Erniedrigung des Gefrierpunktes, annehmen zu können, daß der Umwandlungspunkt eines Körpers proportional der Concentration der beigemengten isomorphen Substanz erniedrigt werde. Ein zweiter Versuch wollte den Verteilungssatz auf Mischkrystall und Lösung anwenden. Abgesehen von den Bedenken Bodländers in theoretischer und experimenteller Hinsicht müssen wir nach unseren jetzigen Kenntnissen der Gleichgewichte isomorpher Mischkrystalle schließen, daß beide Versuche auf irrtümlicher Voraussetzung beruhen. Wenn auch vielleicht beide Gesetze noch für Mischkrystalle gelten sollten, so wäre damit eine Bestimmung des Molekulargewichtes doch noch nicht ermöglicht, nachdem die Gesetze hinter den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen verschwinden.

**Anschauungen über Isomorphie und isomorphe Mischkrystalle.** Nachdem die Erscheinungen auf dem Gebiete der Isomorphie allmählich erforscht wurden, kann die Frage nach dem Wechsel in den Grundanschauungen kurz behandelt werden. Isomorphie bedeutet nach der ersten Entdeckung zunächst einen Ausdruck für die erkannte Beziehung zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Diese Beziehung bestand in ähnlicher Krystallform bei ähnlicher Zusammensetzung; sie nachzuweisen war nun nicht so leicht möglich. Daß einer Ähnlichkeit in der äußeren Krystallform eine chemisch ähnliche Anordnung der Atome im Moleküle leicht angepaßt werden konnte, beweisen schon die irrtümlichen Beispiele für Isomorphie von Mitscherlich. Die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen hatte man wohl beobachtet; allein es scheint, man hielt sie nicht für wesentlich verbunden mit Isomorphie, zumal da über ihre Grenzen bis jetzt noch die Meinungen auseinandergehen; wenigstens hat man ihre Be-

---

1) Neues Jahrb. f. Min. usw. 1899, Beil.-Bd. 12, 56.

deutung für den Nachweis der Isomorphie nicht recht gewürdigt. Erst Retgers stellt diese Fähigkeit, gestützt auf zahlreiche Untersuchungen und nachdem er nachgewiesen hatte, daß die Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändern, in den Vordergrund und hält sie für wesentlich verbunden mit der Isomorphie. Er sieht darin sogar einen Unterschied gegenüber der Morphotropie, des zweiten weiteren Gesetzes über Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Man ging sogar so weit, wirkliche Isomorphie zweier Krystalle nur dann anzunehmen, wenn die Mischungsreihe eine kontinuierliche sei. Diese Unterscheidung von Morphotropie und Isomorphie auf Grund einer Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, wäre vermutlich nicht mehr aufrecht zu erhalten, wenn nach Groth Isomorphie nur ein besonderer Fall der Morphotropie ist. Sobald nachgewiesen ist, daß auch bei directer Isomorphie in der Mischungsreihe eine Lücke eintreten kann, verliert das Kriterium bedeutend an Brauchbarkeit zum Nachweis einer krystallographischen Verwandtschaft, als auch unter den günstigsten Bedingungen die Mischbarkeit so gering werden kann, daß ein Nachweis nicht mehr möglich ist. Auch der Versuch, zuerst die chemische Analogie nachzuweisen und dann diese mit der krystallographischen Ähnlichkeit in Einklang zu bringen, hat sich als recht unzuverlässiges Hilfsmittel erwiesen, wie wir gesehen haben.

Wir besitzen also kein in allen Fällen ausreichendes Kriterium, um zu entscheiden, ob die Ähnlichkeit in der Krystallform wirklich eine Beziehung der chemischen Zusammensetzung der beiden Substanzen zum Ausdrucke bringt. Die Isomorphie bringt nur das wichtige Gesetz zum Ausdrucke, daß zwei Substanzen ihre chemische Ähnlichkeit auch im krystallisierten Zustande durch Annahme ähnlicher Krystallformen äußern können. Der Beweis, daß die Ähnlichkeit in der Krystallform wirklich ein Ausdruck der chemischen Ähnlichkeit ist, ist in jedem einzelnen Falle zu erbringen und kann nur geliefert werden durch Analogieschlüsse und den eventuellen Nachweis von Mischkrystallen mit kontinuierlicher Änderung der Eigenschaften, für die Gesetze aber erst in annähernder Gültigkeit (specifisches Gewicht, optische Eigenschaften) erwiesen sind.

Viel Schwierigkeit bot eine Vorstellung über den Aufbau isomorpher Mischkrystalle. Ihre wechselnde Zusammensetzung im Gegensatze zu den stöchiometrischen Verbindungen war als charakterische Eigenschaft schon lange festgestellt. Es wurde gelegentlich die Ansicht ausgesprochen, die isomorphen Mischkrystalle seien entstanden durch abwechselnde Überlagerung der Grundverbindungen. Rammelsberg<sup>2)</sup> sieht in der Mischung

1) Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904.

2) Mineralchemie, Leipzig 1875, S. 74. Rammelsberg drückt in der Formel das Verhältnis der Componenten durch Brüche aus, betont aber ausdrücklich, daß das keine chemischen Formeln sein sollen.

eine molekulare. Tschermak<sup>1)</sup> erklärt die isomorphen Mischungen als innige parallele Verwachsungen. Diese Auffassung liegt auch den Arbeiten von Dufet und Retgers zu Grunde, wenn sie dartun, daß die Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle additiv sich zusammensetzen aus den Eigenschaften der reinen unveränderten Componenten, entsprechend ihrem Mischungsverhältnisse. Dieser rein mechanischen Auffassung steht gegenüber die Annahme einer chemischen Bildung der beiden Componenten innerhalb des Krystallmoleküles, wie sie Fock<sup>2)</sup> vertreten hat, der eine gewisse Analogie zu den Doppelsalzen sieht; er hatte die Mängel der reinen mechanischen Auffassung bereits empfunden. Auch Groth<sup>3)</sup> sieht in den isomorphen Mischungen »homogene Krystalle, welche nicht die Eigenschaften mechanischer Gemenge haben«. Dieses vorerst noch mehr negative Kriterium verdichtete sich allmählich durch Anwendung der Phasenlehre auf die Gleichgewichte bei isomorphen Mischkrystallen zu einem positiven Ausdrucke. Die beobachteten Gleichgewichtserscheinungen stützen die von Roozeboom bei seiner Ableitung gemachte Annahme, daß ein Mischkrystall aus zwei oder mehr Componenten eine einzige homogene Phase darstelle. In dem Rahmen der Tatsache, daß ein Mischkrystall in einem Systeme von Stoffen immer als einzige Phase erscheint, bewegt sich eine dritte Vorstellungsweise über die isomorphen Mischkrystalle; es ist dies die Theorie der festen Lösungen von van't Hoff<sup>4)</sup>. Daß man den Begriff der Lösung auf die isomorphen Mischkrystalle ohne größere Bedenken übertragen kann, ergibt sich aus der üblichen Definition der Lösungen: »Lösungen sind homogene Gemenge, welche man durch mechanische Mittel nicht in ihre Bestandteile zerlegen kann«<sup>5)</sup>. Hiernach kann man sich sowohl flüssige wie feste Lösungen denken und auf die isomorphen Mischkrystalle kann die Definition ebenso angewandt werden wie auf die gewöhnlichen Lösungen, ohne daß dadurch schon eine weitere Beziehung zwischen beiden ausgesprochen wäre. Die Theorie von van't Hoff besteht nun in der Annahme einer vollkommenen Parallele des Verhaltens der flüssigen Lösungen und der isomorphen Mischkrystalle oder festen Lösungen; die für erstere geltenden Gesetze sollen sich auch auf die letzteren übertragen lassen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß homogene Mischungen im festen Zustande existieren, welche den gewöhnlichen Lösungsgesetzen gehorchen, vielleicht die anomalen Mischkrystalle. Bei den wirklichen isomorphen Mischkrystallen scheint jedoch hinsichtlich der Anwendbarkeit der Lösungsgesetze, besonders bei Gleichgewichten mit nicht krystallisierten Phasen, der Unterschied zwi-

1) Mineralchemie, 3. Aufl., S. 262.

2) Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1880, S. 70.

3) Tabell. Übersicht der Mineralien, Braunschweig 1874, Vorwort S. 8.

4) Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, 5, 332.

5) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie 1894, 1, 606.

schen den beiden Zuständen krystallisiert und amorph in erster Linie berücksichtigt werden zu müssen.

Nach diesem Überblick über die Entwicklung der Lehre vom Isomorphismus möchte ich im folgenden die Resultate einiger experimenteller Untersuchungen mitteilen und versuchen, aus ihnen mit Rücksicht auf andere Erscheinungen, welche mit der Isomorphie im Zusammenhange stehen, Anhaltspunkte für unsere Vorstellungen über Isomorphie zu gewinnen.

### Experimenteller Teil.

Der Zweck der folgenden Mischungsversuche ist ein dreifacher. Fürs erste sollen die Versuche einen Beitrag liefern zur noch strittigen Frage, ob bei directer Isomorphie, d. h. wenn die beiden Componenten in krystallographisch ähnlichen Formen existieren, in der Mischungsreihe Lücken auftreten, derart, daß jede Verbindung die andere nur bis zu einem gewissen Grade als isomorphe Beimengung aufnimmt. Es wurden deswegen die zu untersuchenden isomorphen Beispiele aus allen möglichen Körperklassen gewählt. Außerdem schien es wünschenswert, möglichst solche Fälle zu nehmen, in denen eine Reihe von isomorphen Körpern oder mindestens drei zur Verfügung stehen. Es konnte so möglicherweise zwischen zwei Körpern unbegrenzte Mischbarkeit festgestellt werden, während vielleicht einer dieser beiden Körper mit einem dritten Gliede der Reihe nur in begrenztem Maße Mischkrystalle bildete. Ein Vergleich der drei Körper konnte dann auf die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens führen.

Für den Fall, daß Mischungsreihen mit Lücken gefunden würden, sollte dann gleichzeitig auch noch geprüft werden, wie sich diese Mischkrystalle dem Gesetze von Retgers einfügen, wonach das spezifische Gewicht eines Mischkrystalles sich rein additiv aus der Zusammensetzung und dem spezifischen Gewichte der reinen Endglieder berechnet.

In dritter Linie sollen die Versuche auch einen Beitrag liefern zur Systematik der isomorphen Körper. In dieser Richtung liegt zwar bereits ein umfangreiches Untersuchungsmaterial vor, für manche Gruppen ist es aber noch gering. So findet man häufig eine krystallographische Ähnlichkeit bei den Salzen von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb*, während sie in anderen Fällen wieder fehlt. Mischungsversuche wurden nur mit vereinzelt Salzpaaren angestellt; im folgenden sollen sie weiter ausgedehnt werden. Über isomorphe Mischungen der vierwertigen Elemente *C*, *Si*, *Ti*, *Zr*, *Sn*, *Pt* usw., deren Salze oft ähnliche Krystallform besitzen, fehlen bis jetzt noch Versuche.

Da es sich nur darum handelte, Mischbarkeit überhaupt und deren Grenzen festzustellen, so genügte die Untersuchung der aus gemischten Lösungen erhaltenen Krystalle. Die Reihe der continuierlich sich ändern-

den spezifischen Gewichte liefert die sichere Entscheidung. Es wurden also Krystalle gewonnen aus Lösungen mit wechselndem Gehalte an den beiden Componenten. Meistens wurde von einer Lösung der einen Componente ausgegangen; die andere Componente wurde nach und nach in bestimmten Mengen hinzugefügt, so daß also stetige Änderung der Lösung eintrat, wodurch das Auftreten von Lücken nicht entgehen und auch nicht mißgedeutet werden konnte. Die Dichte wurde in der gewöhnlichen Weise nach der Schwebemethode mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage bestimmt. Als Schwebeflüssigkeiten dienten je nach der Löslichkeit und Schwere der Krystalle Acetylentetrabromid + Toluol, Methylenjodid + Toluol und Thouletsche Lösung. Die chemische Analyse war für die genannten Zwecke überflüssig und wurde nur noch bei den Salzen angewandt, die gleichzeitig zur Prüfung des Retgersschen Gesetzes über die Additivität des spezifischen Gewichtes dienen sollten. Zur Identifizierung der Krystalle war eine kurze krystallographische Untersuchung ausreichend, da fast durchweg nur Krystalle von guter Ausbildung sich darboten.

Für die Untersuchung war die genaue Kenntnis des spezifischen Gewichtes einer größeren Anzahl von Stoffen nötig. Die Werte, die durchweg nach der Schwebemethode von mir bestimmt wurden, befinden sich teils in früheren Publicationen, teils sind die Bestimmungen neu; sie beziehen sich alle auf Zimmertemperatur, also 15°—20° C. Diese letzteren Substanzen, mit einer kurzen krystallographischen Beschreibung, zwecks der Identifizierung und mit kurzer Orientierung über die Genauigkeit des Wertes, sind:

**Monoammoniumphosphat  $PO_4H_2(NH_4)$ .**

4,803	
4,802	Optisch einaxig-negativ; die Schwankungen in den einzelnen Bestimmungen sind verhältnismäßig groß.
4,806	
4,798	
4,806	
Mittel: 4,803	

**Monokaliumphosphat  $PO_4H_2K$ .**

2,339	
2,344	Optisch einaxig-negativ. Formen: {110} und {444}. Alle Splitter gleichzeitig schwebend.
2,338	
2,340	
2,342	
Mittel: 2,340	

**Monoammoniumarsenat  $AsO_4H_2(NH_4)$ .**

2,316	
2,315	Dicke, wasserklare, quadratische Prismen mit Pyramide; optisch einaxig-negativ. Alle Splitter schweben fast gleichzeitig.
2,319	
2,316	
2,317	
Mittel: 2,317	

Monokaliumarsenat  $AsO_4H_2K$ .

2,878  
2,880  
2,884  
2,877  
2,878

Wasserklare Prismen mit Pyramide; optisch einaxig-negativ.

Mittel: 2,879

Nickelhexafluorotitanat-Hexahydrat<sup>1)</sup>  $TiF_6Ni \cdot 6H_2O$ .

2,096  
2,092  
2,400  
2,094  
2,095

Grüne, durchsichtige Prismen; {107} und {400}; Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {107}; optisch einaxig-positiv.

Mittel: 2,096

Kobalthexafluorotitanat-Hexahydrat  $TiF_6Co \cdot 6H_2O$ .

2,059  
2,059  
2,060  
2,064  
2,058

Rote, durchsichtige Prismen; {407} und {400}; Spaltbarkeit vollkommen nach {407}; optisch einaxig-positiv.

Mittel: 2,059

Kupferhexafluorosilicat-Tetrahydrat  $SiF_6Cu \cdot 4H_2O$ .

2,567  
2,570  
2,569  
2,574  
2,566

Grüne, klare Krystalle. Formen: {111}, {117} und {010}. Zur Identifizierung wurden angenähert die Winkel gemessen:

$$\begin{array}{l} (111):(\overline{1}\overline{1}\overline{1}) = 44^\circ 50' \\ (117):(\overline{1}\overline{1}\overline{7}) \quad 53 \quad 45 \\ (111):(\overline{1}\overline{1}\overline{1}) \quad 63 \quad 30 \end{array}$$

Mittel: 2,569

Kupferhexafluorotitanat-Tetrahydrat  $TiF_6Cu \cdot 4H_2O$ .

2,540  
2,545  
2,543  
2,546  
2,543

Krystalle ganz ähnlich dem  $Si$ -Salze; außerdem wurde die vollkommene Spaltbarkeit nach {010} constatiert.

Mittel: 2,544

Kupferhexafluorostannat-Tetrahydrat  $SnF_6Cu \cdot 4H_2O$ .

3,002  
2,996  
2,997  
3,003  
3,004

Krystallform und Spaltbarkeit ganz wie beim vorigen Salze.

Mittel: 3,000

Nickelhexachloroplatinat-Hexahydrat  $PtCl_6Ni \cdot 6H_2O$ .

2,844  
2,805  
2,805  
2,809  
2,846

Optisch einaxig-positiv; Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {107}.

Die ermittelten Zahlen beziehen sich auf die schwersten Splitter; die einzelnen Splitter selbst zeigten ziemliche Schwankungen, vielleicht infolge von eingeschlossenen Hohlräumen, indem immer einzelne kleinere Prismen regelmäßig zu einem größeren Prisma verwachsen waren.

Mittel: 2,840

1) Bei allen Fluoriden wurden während der Darstellungs- und Krystallisationsversuche kieselensäurehaltige Gegenstände möglichst fern gehalten. Als Versuchsgefäße dienten nur Schalen aus Platin, zu geringerem Teile solche aus Nickel. Bei länger andauernden Krystallisationsversuchen diente als Exsiccator ein größeres verschließbares massives Holzgefäß.



Calciumchlorid-Hexahydrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

1,703	Dicke Prismen; Spaltbarkeit ziemlich nach {0004}; optisch einaxig-negativ. Ursache der ziemlich großen Schwankungen ist die große Hygroskopicität.
1,710	
1,713	
1,704	
1,716	
Mittel: 1,710	

Strontiumchlorid-Hexahydrat  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

1,962	Prismen; Spaltbarkeit deutlich nach {0004}; optisch einaxig-negativ.
1,960	
1,964	
1,960	
1,959	
Mittel: 1,961	

Calciumhyposulfat-Tetrahydrat  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

2,185	Klare, trigonale Tafeln.
2,181	
2,186	
2,183	
2,182	
Mittel: 2,183	

Strontiumhyposulfat-Tetrahydrat  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Sr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

2,349	Wasserklare, trigonale Tafeln.
2,347	
2,348	
2,349	
2,346	
Mittel: 2,348	

Bleihyposulfat-Tetrahydrat  $\text{S}_2\text{O}_6\text{Pb} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

3,196	Große, trigonale Tafeln.
3,202	
3,203	
3,197	
3,196	
Mittel: 3,199	

Rubidiumnitrat  $\text{NO}_3\text{Rb}$ .

3,120	Lange Prismen. Obwohl die Krystalle sehr rein erschienen, zeigten einzelne Splitter doch ziemliche Abweichungen von der Mehrzahl.
3,109	
3,115	
3,117	
3,118	
Mittel: 3,116	

p-Brom-Anilin  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Br}$ .

1,799	Mit ziemlichen Schwankungen der einzelnen Splitter trotz der anscheinend großen Reinheit der Krystalle.
1,788	
1,801	
Mittel: 1,799	

p-Chlor-Anilin  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$ .

1,410	Durch Messung identifiziert.
1,416	
1,420	
Mittel: 1,415	

p-Brom-Acetanilid  $C_6H_4.Br.(NH.COCH_3)$ .

1,742  
1,744  
1,744

Mittel: 1,744

p-Jod-Acetanilid  $C_6H_4.J.(NH.COCH_3)$ .

1,990  
1,988  
1,988

Mittel: 1,989

### Das specifische Gewicht bei isomorphen Reihen.

Vergleichbar sind im krystallisierten Zustande zunächst nur die specifischen Volumina von Körpern mit analoger Krystallstructur, da wir bei ihnen ähnliche Anordnung analoger Moleküle annehmen müssen. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Gaszustande, wo unter denselben Bedingungen des Druckes und der Temperatur die Quotienten  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spec. Gew.}}$  gleich sind. Die Glieder einer und derselben isomorphen Reihe bilden analoge Zustände, entsprechend einer gewissen analogen Anordnung gleich vieler ähnlicher Moleküle. Es wäre von vornherein zu denken, daß auch bei isomorphen Krystallen die specifischen Gewichte in der Reihenfolge der Molekulargewichte liegen. Die Möglichkeit einer Verschiedenheit in der Reihenfolge wurde nicht erörtert, da es an Beobachtungen mangelte. Bei isomorphen Körpern gilt aber nur mehr eine gewisse Ähnlichkeit, aber nicht mehr Gleichheit der Quotienten  $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Spec. Gew.}}$ . Die Folge davon ist, daß bei isomorphen Substanzen die specifischen Gewichte nicht genau im Verhältnisse der Molekulargewichte zu stehen brauchen. Es konnte also sogar eine Substanz mit dem kleineren Molekulargewichte die größere Dichte haben und umgekehrt.

Frühere Beobachtungen in dieser Richtung sind nicht sehr zahlreich. Topsøe und Christiansen und dann Tutton fanden für die isomorphen Doppelselenate und -sulfate von der Formel  $(SO_4)_2^{II}R^{II}.6H_2O$  bei den Kobaltsalzen ein niedrigeres specifisches Gewicht als bei den entsprechenden Nickelsalzen, obwohl das Atomgewicht des Kobalts höher ist wie das des Nickels.

Tutton insbesondere hat folgende Reihe mitgeteilt:

$(SO_4)_2^{II}K_2R^{II}.6H_2O$	$R =$	Ni	Co	Cu	Zn
Atomgewicht		58,7	59	63,6	65,4
Spec. Gewicht		2,233	2,242	2,224	2,244

Die Zahl dieser Beobachtungen konnte ich nun bedeutend vermehren.

Sie betrifft isomorphe Kobalt- und Nickelsalze, zum Teil auch Kupfersalze und isomorphe Silicium- und Titansalze.

#### Das spezifische Gewicht bei isomorphen Kobalt- und Nickelsalzen.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheint es Regel zu sein, daß das Kobaltsalz das niedrigere spezifische Gewicht hat als das isomorphe Nickelsalz, trotzdem die Reihenfolge der Atomgewichte umgekehrt liegt. Nicht in einem Falle hatte das Kobaltsalz die größere Dichte. Die Beobachtungen betreffen folgende Salze:

Salz:	Ni	Co	Diff. Ni—Co
	At.-Gew. 58,7	At.-Gew. 59	
<i>MeCl</i> <sub>2</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	1,939	1,917	0,022
<i>Me(NO</i> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,020	1,888	0,132
<i>MeSiF</i> <sub>6</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,134	2,087	0,047
<i>MeMoO</i> <sub>3</sub> <i>F</i> <sub>4</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,127	2,093	0,034
<i>MeSnF</i> <sub>6</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,448	2,394	0,054
<i>MeSnCl</i> <sub>6</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,326	2,298	0,028
<i>MeTiF</i> <sub>6</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,096	2,059	0,037
<i>MeSO</i> <sub>4</sub> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,036	2,000	0,036

Hierzu kommen dann noch die Doppelsulfate und -selenate von Tutton.

Die Differenzen bei den einzelnen Salzpaaren weisen Unterschiede auf, die außerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Am größten ist die Differenz bei den Nitraten, bei den übrigen Salzpaaren ist sie bedeutend geringer.

#### Das spezifische Gewicht bei einigen Si- und Ti-Doppelfluoriden.

Für eine größere Anzahl von isomorphen Si- und Ti-Doppelfluoriden ergibt sich eine ganz ähnliche gegenseitige Lage der spezifischen Gewichte wie bei den Kobalt- und Nickelsalzen. Auch hier scheint durchaus die Ti-Verbindung eine geringere Dichte zu haben, und zwar um ein recht Beträchtliches, obwohl das Atomgewicht von Ti 48,1, jenes von Si 28 ist. Die untersuchten Beispiele sind:

Salz:	R = Si	Ti	Diff. Si—Ti
	At.-Gew. 28	At.-Gew. 48,1	
<i>RF</i> <sub>3</sub> <i>Zn</i> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,139	2,106	0,033
<i>RF</i> <sub>3</sub> <i>Ni</i> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,134	2,096	0,038
<i>RF</i> <sub>3</sub> <i>Co</i> .6 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,087	2,059	0,028
<i>RF</i> <sub>3</sub> <i>Cu</i> .4 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	2,569	2,544	0,025

Die einzelnen Differenzen zwischen dem spec. Gewichte der Si-Verbindung und jenem der Ti-Verbindung weichen hier weniger von einander ab. Es war hier die Ermittlung der Dichte durchweg mit großer Genauigkeit möglich, da ausgezeichnete Krystalle von großer Reinheit zur Verfügung standen. Die Abweichungen liegen außerhalb der Fehlergrenze.

Bei den drei isomorphen Salzpaaren *MeSiFe*.6*H*<sub>2</sub>*O*, *MeTiFe*.6*H*<sub>2</sub>*O* und

$\text{MeSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zeigen die Differenzen ebenfalls Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen. Die beiden Atome *Co* und *Ni* haben also auch in isomorphen Krystallen verschiedenen relativen Anteil am Molekularvolumen, indem die Änderung verschieden ist bei Ersatz von Kobalt durch Nickel. Drückt man also das Molekularvolumen zweier isomorpher Krystalle als Summe der Atomvolumina aus, so sind in diesen beiden Summen nicht nur die Summanden verschieden, welche verschiedenen sich vertretenden Atomen entsprechen, sondern auch die Summanden zeigen eine Verschiedenheit, welche zu gemeinsamen Atomen gehören. Diese Tatsache ist besonders wichtig für die Auffassung der isomorphen Mischkrystalle. Sie zeigt, wie ein und dasselbe Atom leicht Änderungen in seinem Volumen auch im krystallisierten Zustande bei nur geringer chemischer Verschiedenheit eingeht. Die Starrheit der Atomvolumina und damit der Molekularvolumina in Mischkrystallen, wie sie den Anschauungen von Retgers entspricht, erscheint damit nicht sehr wahrscheinlich. Die Möglichkeit einer Änderung hierin ergibt sich sofort, sobald wir irgend eine Beeinflussung der beiden Komponenten zulassen.

Solche Fälle, wie sie eben beschrieben wurden, und die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen sind eine neue Stütze für die Theorie der Compressibilität der Atome, deren Ausbau in neuerer Zeit die Volumenfrage der Verbindungen im allgemeinen zu beleuchten ermöglichte. Es sind dies die Arbeiten von Th. W. Richards<sup>1)</sup> über die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens. Die Atomvolumina sind hiernach veränderlich; die chemische Affinität und die Cohäsion üben bei ihrer Wirkung einen Druck aus; von diesem »Binnendruck« hängt die Volumenverminderung des Stoffes ab. Auch Barlow und Pope<sup>2)</sup> kommen für Krystallstrukturen zu einer ähnlichen Auffassung, daß die Atomvolumina in verschiedenen isomorphen Verbindungen nicht constant seien. Auffallend ist, daß eine solche Auffassung über die Volumenverhältnisse der Körper erst so spät sich entwickeln konnte. Sie scheint gerade für den krystallisierten Zustand von besonderer Bedeutung zu sein; die »krystallisierende Kraft« bildet jedenfalls einen neuen nicht unwesentlichen Factor beim sogenannten Binnendrucke und es scheint aus dieser Anschauung über die Volumverhältnisse eine neue Auffassung über die isomorphen Mischkrystalle sich ableiten zu wollen, wie unten noch auseinander zu setzen ist.

Während Richards ohne besondere Berücksichtigung des Krystallzustandes für das rein chemische Molekül (flüssig oder krystallisiert) zu den genannten Vorstellungen über das Molekularvolumen kommt, steht das Volumen im krystallisierten Zustande noch in besonderer Beziehung zur

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 1904, **40**, 469, 597; 1902, **42**, 129; 1904, **40**, 15.

2) Trans. Chem. Soc. 1906, **89**, 1679.

Structur der Krystalle, entsprechend den neuerdings darüber geäußerten verallgemeinerten Vorstellungen. Nach Barlow und Pope<sup>1)</sup> kann man eine krystallinische Structur in der Weise sich aufgebaut denken, daß Kugeln oder Bereiche, welche das Wirkungsgebiet der einzelnen Atome darstellen, homogene und im Gleichgewichte befindliche Anhäufungen bilden; ein Molekül ist demnach selbst eine Gruppe solcher Kugeln. Nach Groth<sup>2)</sup> besteht ein Krystall aus  $n$  durch einander greifenden regelmäßigen Punktsystemen, deren jedes aus gleichartigen Atomen zusammengesetzt ist. Diese Auflösung des chemischen Moleküles im krystallinischen Zustande in seine Atome führt notwendig zur Frage nach der Größe der Atomvolumina gleicher Atome in verschiedenen Molekülen. Die obigen Resultate beweisen aufs neue deutlich die Veränderlichkeit des Atomvolumens, eine Tatsache, die insbesondere für die Vorstellung über die isomorphen Mischkrystalle von Bedeutung zu sein scheint.

#### Die Schmelzpunkte bei isomorphen Reihen.

Daß die spezifischen Gewichte bei isomorphen Reihen nicht in der Reihenfolge der Molekulargewichte zu liegen brauchen, war, wie erwähnt, von vornherein nicht ausgeschlossen in Anbetracht der Verschiedenheit der Molekularvolumina. Bei den Schmelzpunkten isomorpher Körper müssen wir nun eigentlich erwarten, daß sie immer in der Reihenfolge der Substituenten im periodischen Systeme liegen, wenn nicht die Verschiedenheit etwaiger polymorpher Modificationen ein abweichendes Verhalten erklärt; so scheint, wenn die Bromverbindung einen höheren Schmelzpunkt hat wie die Chlorverbindungen, notwendig der der isomorphen Jodverbindung noch höher liegen zu müssen.

Schmelzpunkte größerer unzweifelhaft isomorpher Reihen sind bis jetzt nicht in allzu großer Zahl bekannt; entweder ist die Isomorphie nicht durchaus sicher festgestellt oder es mangelt die genauere Kenntnis der Schmelzpunkte.

Vor einiger Zeit<sup>3)</sup> habe ich eine aus drei Gliedern bestehende unzweifelhaft isomorphe Reihe beschrieben, die auch nach ihren Schmelzpunkten bekannt ist. Die drei Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten sind:

Chlorbromnitrophenol	Bibromnitrophenol	Jodbromnitrophenol
$C_6H_2.OH.NO_2.Br.Cl$	$C_6H_2.OH.NO_2.Br.Br$	$C_6H_2.OH.NO_2.Br.J$
1      2      4      6	1      2      4      6	1      2      4      6
Schmelzp.      112°	117,5°	104,2°

Damals konnte nur auf die auffallende Erscheinung hingewiesen werden,

1) Trans. Chem. Soc. 1906, 89, 1675 ff. und 1907, 91, 1151 ff.

2) Brit. Ass. Rep. 1904, 505 ff.; diese Zeitschr. 42, 317. Physikalische Krystallographie 4. Aufl., S. 293.

3) Diese Zeitschr. 1904, 40, 77.

daß die Schmelzpunkte nicht in der Reihenfolge der drei Substituenten *Cl*, *Br* und *J* liegen; auf eine Erklärung mußte verzichtet werden.

Inzwischen stieß ich aber bei der Durchsicht der Literatur auf ein ganz ähnliches Beispiel. Es sind dies die folgenden drei von Fock<sup>1)</sup> untersuchten Körper:

Tetrachloroxyisobuttersäureamid $C(CHCl_2)_2 \cdot (OH) \cdot (CO \cdot NH_2)$	Trichlorbromoxyisobuttersäureamid $C(CHCl_2)(CHClBr)(OH)(CO \cdot NH_2)$
Schmelzp. 156°	173°—173°
Trichlorjodoxyisobuttersäureamid $C(CHCl_2)(CHClJ)(OH)(CO \cdot NH_2)$ Schmelzpunkt 162°—163°.	

Die gegenseitige Lage der Schmelzpunkte ist also wiederum nicht wie man erwarten sollte; die Bromverbindung hat den höchsten, die Chlorverbindung den niedrigsten Schmelzpunkt; dazwischen liegt die Jodverbindung.

Nachdem unabhängig in zwei Reihen dieselbe Beobachtung gemacht wurde, kann wohl kaum mehr ein Zweifel bestehen, daß unsere Vermutung, der Schmelzpunkt falle oder steige in der Reihenfolge des Molekulargewichtes oder des periodischen Systems, unrichtig ist. Es muß vielmehr aus den beiden Beispielen der Schluß gezogen werden: Die Schmelzpunkte der Glieder einer isomorphen Reihe steigen oder fallen nicht notwendig mit der Reihenfolge der Substituenten im periodischen Systeme.

Dieses Verhalten muß als auffallend gelten. Wenn auch eine Beziehung zu Grundfragen der Isomorphie noch nicht wahrzunehmen ist, so muß doch die verbreitete Ansicht, der Schmelzpunkt liege in der Reihenfolge der Atomgewichte der Substituenten, also in unseren Beispielen von *Cl*, *Br*, *J* als irrig bezeichnet werden.

#### Versuche über isomorphe Mischungen.

Doppelfluoride der vierwertigen Elemente *Si*, *Ti*, *Zr*, *Sn* und zweiwertigen Metalle *Zn*, *Co*, *Ni*, *Cu* usw.

Hierher gehören Hydrate mit 6 und solche mit  $4H_2O$ . Beide Gruppen sind in einer großen Anzahl von Gliedern bekannt. Schon deswegen war Aussicht vorhanden, Salzpaaire mit verschiedenem Molekularvolumen hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen untersuchen zu können. Es war eine um so größere Verschiedenheit im Molekularvolumen zu erwarten, als die spezifischen Gewichte zum Teil eine ganz eigentümliche gegenseitige Lage zeigen. So haben alle Titansalze ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die entsprechenden Siliciumsalze. Noch größer ist

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1894, 19, 224. Fock erwähnt die eigentümliche gegenseitige Lage der Schmelzpunkte nicht näher.

die Abweichung in der Reihenfolge der Metalle, wie sich aus folgendem ergibt:

$SiF_6Me \cdot 6H_2O$	$Me = Ni$	$Co$	$Cu$	$Zn$
Atomgewicht	58,7	59	64,6	65,4
Spec. Gewicht	2,134	2,087	2,222	2,139

Insbesondere das Kupfersalz hat ein ungleich höheres spezifisches Gewicht wie das entsprechende Zinksalz.

Zur kurzen kristallographischen Charakteristik der Hydrate mit  $6H_2O$  sei folgendes bemerkt: Die Salze zeigen gewöhnlich die gleiche Combination, nämlich die Formen  $\{10\bar{1}\}$  und  $\{100\}$ . Der Rhomboëderwinkel, nach Margnac berechnet, ist:

$Ni$	$Co$	$Cu$	$Zn$
$\alpha = 112^\circ 16'$	$112^\circ 4'$	$111^\circ 34'$	$112^\circ 10'$

Also auch in den Winkeln weicht das Kupfersalz am meisten von den übrigen Gliedern der Reihe ab. Der Habitus der Krystalle ist prismatisch. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach dem Prisma  $\{10\bar{1}\}$ . Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv; nur das Kupfersalz zeigt negative Doppelbrechung.

Nach dieser kurzen Beschreibung muß die ganze Gruppe als isomorph gelten. Die Verschiedenheit in der optischen Orientierung kann zu einem Zweifel nicht begründeten Anlaß geben. Wir haben verschiedene isomorphe Salze kennen gelernt, die Verschiedenheit in der optischen Orientierung zeigten, trotzdem aber in allen Verhältnissen Mischkrystalle bilden.

Nickelhexafluorosilicat-Hexahydrat und Zinkhexafluorosilicat-Hexahydrat  $SiF_6Ni \cdot 6H_2O$  und  $SiF_6Zn \cdot 6H_2O$ .

	$SiF_6Ni \cdot 6H_2O$	$SiF_6Zn \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,134	2,139
Mol.-Vol.	144,9	145,6

Die Mischungsversuche wurden bereits früher beschrieben<sup>1)</sup>. Die Mischungsreihe ist eine lückenlose. Abscheidung von zweierlei Krystallen wurde nie beobachtet; vielmehr findet ein ganz allmählicher Übergang statt durch die verschiedenen Farben-  
nünancen vom grünen Nickelsalze zum farblosen Zinksalze. Dieser Übergang kann als Beweis dienen für die Continuität der Mischungsreihe an Stelle der Reihe der spezifischen Gewichte, die hier natürlich auch bei verschiedener Zusammensetzung nicht aus einander zu halten sind. Die analysierten Proben hatten der Reihe nach gegeben  $NiO$ : 18,0, 16,4, 16,1, 14,5, 12,5, 9,4, 6,8%; für  $SiF_6Ni \cdot 6H_2O$  berechnen sich 24,2%  $NiO$ .

Nickelhexafluorosilicat-Hexahydrat und Kobalthexafluorosilicat-Hexahydrat.

	$SiF_6Ni \cdot 6H_2O$	$SiF_6Co \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,134	2,087
Mol.-Vol.	144,9	148,3

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1903, 42, 484.

Zu einer Lösung von ca. 70 g  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden nach und nach je 7 g  $\text{SiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zugefügt; die jeweils sich abscheidenden Krystalle wurden untersucht. Von einer Analyse sah ich ab und bestimmte nur die Dichte der abgeschiedenen Krystalle. Der Dichteunterschied der reinen Salze ist zwar zu gering, um einwandfrei die Mischungsreihe verfolgen zu können. Das plötzliche Auftreten einer neuen Krystallart und damit einer Lücke in der Mischungsreihe ließe sich aber bei unserem Versuche an einer plötzlichen Farbenverschiedenheit einer Abscheidung beobachten. Der Farbenübergang vom roten Co-Salze zum grünen Ni-Salze war aber ganz allmählich; dies in Verbindung mit dem ermittelten specifischen Gewichte der einzelnen Krystallisationen spricht dafür, daß wir hier ebenfalls eine lückenlose isomorphe Mischungsreihe vor uns haben.

Farbe und Pleochroismus der Mischkrystalle war einer der Hauptgründe, warum ich dieses Salzpaar, dessen vollkommene Mischbarkeit eigentlich von vornherein zu erwarten war, näher untersuchte. Die Körperfärbung der beiden reinen Salze ist nahezu complementär; es konnte möglicherweise ein Ausgleich stattfinden und ein farbloser Mischkrystall entstehen. Lösungen von Kobalt- und Nickelchlorid mit bestimmtem Verhältnisse der beiden Bestandteile erscheinen tatsächlich im durchfallenden Lichte fast farblos; ganz farblose Lösungen erhielt ich allerdings nicht; doch wurden die Versuche auch nicht weiter ausgedehnt. Farblose Mischkrystalle jedoch ließen sich nicht erhalten. Die Ursache ist im Pleochroismus zu suchen; denn Krystalle, die dem bloßen Auge schmutzig flaschengrün erschienen, zeigten im Mikroskope im durchfallenden Lichte noch eine homogene rote Farbe. Die einzelnen Abscheidungen sind im folgenden näher beschrieben.

	Spec. Gew.:	Farbe		Pleochroismus	
		vor dem Auge:	im durchfallenden Lichte:	⊥ zur Hauptaxe:	zur Hauptaxe:
1. Absch.	2,101	rot	rot	—	—
2. -	2,099	-	-	rot	hellrot
3. -	2,109	hellgrünlichrot	-	-	-
4. -	2,112	schmutzig blaßbraun	-	-	-
5. -	2,113	-	-	-	-
6. -	2,114	schwach rötlich-grünlich	hellrot	rötlich	fast farblos bis blaß grünlichrot
7. -	2,115	schmutzig grün	blaßrot	-	fast farblos b. blaßgrünlichr.
8. -	2,117	flaschengrün	hellrosa	rosa	blaßgrün
9. -	2,117	-	so gut wie farblos	-	-
10. -	2,114	grün	fast farblos	fast farblos mit einem Stich ins Rötliche	-

Für die weiteren Krystallisationen wurde nur noch festgestellt, daß allmählich Annäherung in den Farbenscheinungen an das reine Nickelsalz sich zeigte. Trotz sehr ähnlichen specifischen Gewichtes kann natürlich bei unserem Salzpaare die Zusammensetzung eine sehr verschiedene sein, wie die Verschiedenheit in der Farbe erkennen läßt.

Bei den reinen Salzen ist Farbe und Pleochroismus:

	Körperfärbung:	Pleochroismus ⊥ zur Hauptaxe:	zur Hauptaxe:
Co-Salze	tiefrot	rot	ganz blaßrot
Ni-Salze	grün	hellgrün	grün, aber Unterschied sehr gering.



**Kobalthexafluorosilicat-Hexahydrat und Kupferhexafluoro-  
silicat-Hexahydrat.**

	$\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Spec. Gewicht	2,087	2,222
Mol. Vol.	148,3	141,3

Die Ausgangslösung enthielt ca. 100 g  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —50 g  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und lieferte der Reihe nach:

	Spec. Gew.:	Farbe:	Optisch:	Gehalt der Krystalle an $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bemerkungen:
1. Absch.	2,101	rot	einaxig +	78,6 %	Lösung violett
2. -	2,108	rot	einaxig +	—	
3. -	2,112	rot	einaxig +	—	
4. -	2,115	rot	einaxig +	67,7 %	
5. -	2,120	rot	einaxig +	—	
6. -	2,139	hellrot	einaxig +	30,1 %	Lösung dunkelblau
7. -	2,214	violettblau	anomal	9,6 %	
8. -	2,210	—	—	—	
9. -	2,216	dunkelblau	—	—	

Es ist hier noch zu erörtern, was unter »anomal« zu verstehen ist. Die Krystalle ließen in Schnitten senkrecht zur Längsaxe keine Einaxigkeit mehr erkennen. Vielmehr zeigte ein solcher Schnitt Felderteilung. Die Abgrenzung der einzelnen Sektoren war meist nicht sehr scharf, doch sehr oft auch ganz deutlich zu verfolgen. Ein einzelner Sector zeigte ein zweiaxiges Bild mit sehr schwacher Doppelbrechung.

Von der 6. zur 7. Abscheidung weist die Reihe eine Unstetigkeit auf. Die Dichte ändert sich sprunghaft; die Farbe der Krystalle geht von hellrot plötzlich in bläulichviolett über, während zugleich an Stelle von einaxigen Krystallen anomale oder zweiaxige Krystalle treten. Die sprunghafte Änderung dieser drei Eigenschaften habe ich noch an einer zweiten Versuchsreihe erprobt. Ich erhielt verschiedene rote Abscheidungen mit spezifischen Gewichten von 2,083 bis zu 2,124 (also nicht ganz so weit, wie bei der ersten Versuchsreihe). Neben den roten Krystallen vom spezifischen Gewichte 2,124 fanden sich aber bereits blaue Krystalle zunächst noch mit einem Stiche ins Violette und dem spezifischen Gewichte 2,210. Weiterhin schieden sich dann nur blaue Krystalle ab (spezifisches Gewicht 2,210—2,222). Es ist besonders hervorzuheben, daß durchwegs nur vorzüglich ausgebildete, klare Krystalle zur Verfügung standen. Ein Irrtum in der Beobachtung ist also unwahrscheinlich.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß unsere Mischungsreihe aus zwei Reihen von Krystallisationen sich zusammensetzt. Wir haben eine Krystallreihe, welche in Farbe, optischem Verhalten und spezifischem Gewichte sich am einen Ende dem reinen Kupfersalze nähert; der Gehalt an Co-Salz geht bis zu 40 %. Die zweite Reihe hat als Ausgangspunkt das reine Kobaltsalz; die Mischkrystalle enthalten bis zu 70 % Kupfersalz.

# Kupferhexafluorosilicat-Hexahydrat und Zinkhexafluorosilicat-Hexahydrat.

	$\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Spec. Gewicht	2,222	2,439
Mol.-Vol.	444,3	445,6

Die Ausgangslösung enthielt 50 g  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 400 g  $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

	Spec. Gew.:	Farbe:	Optisch:	Gehalt der Krystalle an $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Bemerkungen
1. Absch.	2,442	fast farblos bis blaßgrün	einaxig +	—	
2. -	2,443	fast farblos bis blaßgr.	einaxig +	78,4 %	
3. -	2,155	blaßgrün	einaxig +	51,6 %	
4. -	2,218	bläulichgrün	anomal	6,9 %	
5. -	2,220	grün bis blau	anomal	—	

Wir haben hier einen Sprung zwischen der 3. und 4. Abscheidung nach Dichte, Farbe und optischem Verhalten. Der Sprung ist bei diesen Eigenschaften ohne Zweifel wahrzunehmen. Die Bestätigung gab ein Parallelversuch, wo beide Krystallarten bei demselben Punkte wieder neben einander erhalten wurden. Sie konnten schon makroskopisch von einander getrennt werden; die Verschiedenheit zeigte sich weiter in der Dichte und bei der optischen Untersuchung. Zu bemerken ist noch ausdrücklich, daß hier wieder große, wasserklare Krystalle ohne die geringste Trübungserscheinung durchwegs erhalten wurden. Insbesondere traten undeutliche Krystallaggregate nie auf.

Das Resultat sind auch wieder zwei Reihen von Krystallarten; die eine schließt sich an das Zinksalz an und nimmt bis gegen 50 % Kupfersalz auf; die andere schließt sich an das Kupfersalz an, die Mischkrystalle enthalten nur bis zu 7 % Zinksalz.

Was das Molekularvolumen der beiden eben untersuchten Salzpaare betrifft, so ist zu erwähnen, daß die Unterschiede nicht sehr groß sind. Ein Blick auf den obigen Vergleich der Winkel ergibt zugleich, daß das Kupfersalz, mit dem sich die beiden anderen Salze nur begrenzt mischen, in dem Grundwinkel  $\alpha$  die größte Abweichung von allen Salzen der Gruppe zeigt.

## Beleganalysen.

Kobalt-Kupfersalz. Die Substanz wurde zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die abgewogene Menge wurde dann vorsichtig geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit ziemlich starker Salzsäure gelöst. In die klare Lösung wurde nahe der Siedehitze Schwefelwasserstoff zur Ausfällung des Kupfers geleitet. Im rot gefärbten Filtrate wurde dann mit Natronlauge + Brom Kobaltoxyd gefällt. Die Wägung geschah als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nach dem Glühen bis zur Gewichtsconstanz. Es wurden immer je zwei Analysen ausgeführt.

1. Absch. 1) 0,6426 g Substanz gaben 0,1336 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  = 0,0984 g Co oder 15,3 % Co,  
 2) 0,7974 g - - 0,1592 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  = 0,1169 g Co - 14,7 % Co.

4. Absch.	1) 0,7377 g Substanz gaben	0,1304 g $Co_3O_4$	= 0,0955 g Co	oder 13,1 % Co,
	2) 0,8442 g - -	0,1463 g $Co_3O_4$	= 0,1073 g Co	- 12,7 % Co.
6. Absch.	1) 0,7112 g - -	0,0848 g $Co_3O_4$	= 0,0402 g Co	- 5,65 % Co,
	2) 1,4204 g - -	0,1129 g $Co_3O_4$	= 0,0829 g Co	- 5,83 % Co.
7. Absch.	1) 0,8084 g - -	0,0214 g $Co_3O_4$	= 0,0157 g Co	- 1,94 % Co,
	2) 0,8819 g - -	0,0191 g $Co_3O_4$	= 0,0140 g Co	- 1,73 % Co.

Zink-Kupfersalz. Die Behandlung der Substanz und die Abscheidung des Kupfers ging wie oben vor sich. Zink wurde dann im Filtrate mit Natriumcarbonat gefällt und als  $ZnO$  gewogen.

2. Absch.	0,7075 g Substanz gaben	0,1425 g $ZnO$	= 0,1445 g Zn	oder 16,2 % Zn.
3. Absch.	1) 0,7670 g - -	0,1020 g $ZnO$	= 0,0820 g Zn	- 10,7 % Zn,
	2) 0,9099 g - -	0,1212 g $ZnO$	= 0,0974 g Zn	- 10,7 % Zn.
4. Absch.	1) 0,8350 g - -	0,0150 g $ZnO$	= 0,0120 g Zn	- 1,44 % Zn,
	2) 0,8239 g - -	0,0144 g $ZnO$	= 0,0116 g Zn	- 1,41 % Zn.

### Isomorphe Beziehungen.

Bei den beiden ersten Salzpaaren ist das Resultat klar; es liegt eine kontinuierliche isomorphe Mischungsreihe vor. Weniger einfach ist die Deutung der beiden letzteren Versuchsreihen.

Ohne Zweifel haben wir es hier mit zwei discontinuierlichen Mischungsreihen zu tun. Weiteren Aufschluß sollen uns vielleicht noch die spezifischen Gewichte der analysierten Mischkrystalle geben; diese wurden nach der Regel von Retgers aus den spezifischen Gewichten der reinen Endglieder berechnet.

#### I. $SiF_6Co.6H_2O—SiF_6Cu.6H_2O$ .

	Beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
1. Absch.	2,101	2,114	+ 0,013
4. -	2,115	2,129	+ 0,014
6. -	2,139	2,180	+ 0,041
7. -	2,214	2,208	— 0,006

#### II. $SiF_6Zn.6H_2O—SiF_6Cu.6H_2O$ .

	Beobachtet:	Berechnet:	Diff.:
2. Absch.	2,143	2,168	+ 0,025
3. -	2,155	2,177	+ 0,022
4. -	2,218	2,216	— 0,002

Auf seiten des Kupfersalzes ist die Differenz zwischen dem berechneten und beobachteten Wert nicht groß; es sind auch große Abweichungen nicht zu erwarten, da ja die aufgenommene Menge des anderen Salzes nur gering ist. Auffallend ist dagegen das spezifische Gewicht auf seiten der an das Kobalt- bzw. Zinksalz sich anschließenden Mischkrystalle. Die beobachteten Werte liegen immer, und zwar um ein Beträchtliches, unter den berechneten und zwar muß die Abweichung, besonders bei II, außerhalb der Fehlergrenze liegen. Die spezifischen Gewichte der einzelnen Krystallsplitter einer

Abscheidung schwankten immer nur innerhalb weniger Einheiten der dritten Decimale; die angegebenen Zahlen sind immer die Höchstwerte. Höhere spezifische Gewichte sind also in jedem Falle ausgeschlossen. Auch aus den analytischen Zahlen kann eine Erklärung für die Abweichung nicht gefolgert werden. Eine befriedigende Methode, um mit genügender Genauigkeit die Zusammensetzung einzelner kleiner Krystalsplitter ermitteln zu können, wie nach Retgers bei  $SO_4K_2-SO_4(NH_4)_2$  möglich war, existiert nicht. Deswegen beziehen sich die Analysen immer auf ein Gemenge mehr oder minder verschieden zusammengesetzter Krystalsplitter; die Verschiedenheit kann jedoch nicht sehr groß sein, da die Schwankungen in der Dichte nur minimale waren. Waren im Gemenge (als Beispiel betrachte man  $SiF_2Co.6H_2O-SiF_6Cu.6H_2O$ , 6. Absch.) *Co*-ärmere Krystalle, so würde sich hierfür eine größere Annäherung der Dichte an den beobachteten Wert berechnen. Dafür müßten aber wieder *Cu*-reichere Krystalle vorhanden sein (um den mittleren beobachteten Wert 30,4 %  $SiF_6Co.6H_2O$  zu erhalten) und diese würden einen noch höheren berechneten Wert bedingen; die Differenz zwischen der höchsten beobachteten Zahl und dem berechneten Werte erschiene also noch größer.

Für diese beiden Mischungsreihen folgt also:  $SiF_6Co.6H_2O$  bildet mit  $SiF_6Cu.6H_2O$  Mischkrystalle, welche bis zu 70 % Kupfersalz enthalten. Die Dichte der Mischkrystalle berechnet sich aber nicht additiv nach der Formel von Retgers aus der Dichte der beiden reinen Salze. Analog verhält sich das Zinksalz gegenüber dem Kupfersalze.

Wir haben also jedesmal eine continuierliche Reihe von Mischkrystallen, deren spezifisches Gewicht sich nicht additiv aus den reinen Endgliedern berechnet, also etwas ganz Ähnliches, wie bei der Mischung zweier isodimorpher Substanzen. Der Unterschied ist nur der, daß in unserem Falle die beiden reinen Salze von analoger chemischer Constitution ähnliche Krystallform besitzen, also eigentlich als isomorph gelten müssen. Zur endgültigen Klarstellung bleiben nur zwei Auswege, entweder die Annahme von Isodimorphie oder die Annahme einer einheitlichen isomorphen Mischungsreihe mit einer Lücke, wobei aber die spezifischen Gewichte sich nicht mehr additiv aus den spezifischen Gewichten der beiden Componenten in ihrem gewöhnlichen Zustande berechnen.

#### Zinkhexafluorosilicat-Hexahydrat und Zinkhexafluorostannat-Hexahydrat $SiF_6Zn.6H_2O$ und $SnF_6Zn.6H_2O$ .

Die Reihe der Mischkrystalle dieser beiden Salze habe ich bereits früher<sup>1)</sup> beschrieben. Die Resultate sind zum Vergleiche hier mitgeteilt.

	$SiF_6Zn.6H_2O$	$SnF_6Zn.6H_2O$
Spec. Gewicht	2,439	2,445
Mol.-Vol.	445,6	466,2

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1906, 42, 483.

Die Lösung enthielt ursprünglich beide Salze in molekularen Mengen. Bis zum Ende der Krystallisation schieden sich nur sehr gut ausgebildete hexagonale Prismen ab; sie ließen Unterschiede, außer in ihrer Dichte, in der Ausbildung, Spaltbarkeit und dem optischen Charakter nicht erkennen. Störende Bildung anderer Salze trat nicht auf.

Spec. Gewicht:

1. Abscheidung.	2,159	—
2. -	2,165	—
3. -	2,173	—
4. -	2,163 und 2,410	
5. -	2,165	- 2,417
7. -	2,163	- 2,414
8. -	2,168	- 2,402
9. -	2,177	- 2,370
10. -	2,171	- 2,405
11. -	2,169	- 2,401

Die fortgesetzte gleichzeitige Abscheidung zweier durch ihre Dichte stark verschiedener Krystallarten ist etwas auffallend; sie erklärt sich aber jedenfalls dadurch, daß das Ausrystallisieren der beiden Salze nahezu in demselben Verhältnisse erfolgt, in dem die Salze gelöst sind. Vielleicht ist auch immer wieder etwas Kieselsäure hereingekommen, da hier auf deren sorgfältigen Ausschluß nicht so streng geachtet wurde. Das Ergebnis wird dadurch jedenfalls nicht getrübt.

Dieses Ergebnis ist, daß die beiden Salze eine kontinuierliche Mischungsreihe nicht bilden. Die Gerade, welche nach Retgers die Curve der spezifischen Gewichte darstellt, existiert nur in zwei ganz kurzen Strecken, in der Nähe der reinen Salze. Die beiden Salze, die wir als direct isomorph ansehen müssen, mischen sich also nur innerhalb enger Grenzen; die Reihe der Mischkrystalle zeigt eine große Lücke. Beide Salze weisen eine große Verschiedenheit der Molekularvolumina auf.

Zinkhexafluorotitanat-Hexahydrat und Zinkhexafluorostannat-Hexahydrat  $TiF_6Zn \cdot 6H_2O$  und  $SnF_6Zn \cdot 6H_2O$ .

	$TiF_6Zn \cdot 6H_2O$	$SnF_6Zn \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,406	2,445
Mol.-Vol.	459,3	466,2

Zur Darstellung der Salze dienten Titansäurehydrat (aus Titanfluorkalium), Zinnsäurehydrat (aus Ammoniumzinnchlorid), Zinkoxyd und reinste Fluorwasserstoffsäure. Die Ausgangslösung enthielt 40 g Zinnsalz und 29 g Titansalz und lieferte folgende Krystallisationen:

Spec. Gewicht:

1. Absch.	2,351
2. -	2,349
3. -	2,345
4. -	2,320
5. -	2,313
6. -	2,305
7. -	2,298
8. -	2,291
9. -	2,276
10. -	2,259
11. -	2,248
12. -	2,229

Durchaus sehr schöne sechsseitige Prismen, {101} und {100}, Spaltbarkeit vollkommen nach {101}; optisch einaxig-positiv.

Für die fehlenden Endglieder ergaben zwei weitere Lösungen ebenfalls Krystalle von sehr guter Ausbildung, und zwar:

13. Absch.	2,225
14. -	2,240
15. -	2,194
16. -	2,175
17. -	2,140
18. -	2,406
19. -	2,404
20. -	2,384

Wir haben also zwischen den beiden reinen Endgliedern eine ununterbrochene Reihe von sehr gut ausgebildeten Mischkrystallen. Die Molekularvolumina der beiden Salze zeigen einen geringen Unterschied.

Nickelhexafluorosilicat-Hexahydrat und Nickelhexafluorostannat-Hexahydrat  $SiF_6Ni \cdot 6 H_2O$ — $SnF_6Ni \cdot 6 H_2O$ .

	$SiF_6Ni \cdot 6 H_2O$	$SnF_6Ni \cdot 6 H_2O$
Spec. Gewicht	2,134	2,448
Mol.-Vol.	444,8	463,4

Ausgangsmaterial für die Darstellung der reinen Salze war Nickelsulfat, Kieselsäurehydrat und Ammoniumzinnchlorid in den reinsten Präparaten und reine Flußsäure.

Die Lösung mit einem vorwiegenden Gehalte an Zinnsalz ergab die einzelnen Krystallisationen:

	Spec. Gewicht:	
1. Absch.	2,434	—
2. -	2,413	—
3. -	2,410	—
4. -	2,402	—
5. -	2,400	—
6. -	2,395 und gleichzeitig 2,160.	Beide Krystallarten waren dem Aussehen nach hexagonal; dicke Prismen; {107} und {100}; Spaltbarkeit vollkommen nach {107}; optisch einaxig-positiv.
7. -	2,402 und 2,161	
8. -	2,400 - 2,152	Schöne, hexagonale Prismen.
9. -	— 2,150	
10. -	— 2,145	

Das Resultat ist auch hier wieder eindeutig. Es wurden durchaus sehr gut ausgebildete hexagonale Krystalle erhalten. Eine Andeutung anderer Krystallarten oder von schlecht ausgebildeten Krystallen war nicht wahrzunehmen. Bei der 6.—8. Abscheidung traten zwei Krystallarten neben einander auf, die nicht aus einander zu kennen sind. Nur nach dem specifischen Gewichte zerfallen sie in zwei deutlich verschiedene Gruppen; der eine Teil der Krystalle schwebte mit allen seinen Splittern fast ganz gleichzeitig bei der Dichte 2,395 der Schwebeflüssigkeit, der zweite bei der Dichte 2,160; Krystalle mit einem dazwischen liegenden Werte des specifischen Gewichtes sind nicht vorhanden. Von den beiden als direct isomorph zu betrachtenden Salzen  $SiF_6Ni \cdot 6 H_2O$  und  $SnF_6Ni \cdot 6 H_2O$  nimmt also das Si-Salz nur eine geringe Menge der Zinnverbindung auf, diese umgekehrt nur

einen geringen Teil der *Si*-Verbindung. Die einheitliche Mischungsreihe weist also eine große Lücke auf; es existieren für unsere Beobachtungstemperatur nur ganz kurze Stücke an den beiden Enden. Der Hinweis auf die Molekularvolumina der beiden Salze ergibt einen verhältnismäßig großen Unterschied derselben.

Es sei noch kurz erwähnt, daß anscheinend bei steigender Krystallisationstemperatur die Lücke in der Mischungsreihe rasch abnimmt; die Versuche wurden allerdings nicht sehr weit ausgedehnt. So erhielt ich bei ca. 40° aus einer Lösung der Reihe nach hexagonale Prismen mit den Dichten 2,443, 2,330, 2,320, 2,314 und dann 2,170, so daß anscheinend hier die Lücke kleiner ist wie bei der Krystallisation bei 15—20° C.

Nickelhexafluorotitanat-Hexahydrat und Nickelhexafluorostannat-Hexahydrat  $TiF_6Ni \cdot 6H_2O$  und  $SnF_6Ni \cdot 6H_2O$ .

	$TiF_6Ni \cdot 6H_2O$	$SnF_6Ni \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,096	2,448
Mol.-Vol.	156,9	163,4

Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salze wie beim vorigen Salzpaare. Titansäurehydrat wurde aus reinem Titanfluorkalium gewonnen.

Die Ausgangslösung enthielt 16 g  $TiF_6Ni \cdot 6H_2O$  und 3 g  $SnF_6Ni \cdot 6H_2O$ . Bei den letzten Abscheidungen waren immer je 6 g *Sn*-Salz hinzugegeben. Die spezifischen Gewichte der einzelnen Abscheidungen sind:

1. Absch.	2,156	Durchweg sehr schöne sechsseitige Prismen mit immer nachzuweisender vollkommener prismatischer Spaltbarkeit.
2. -	2,185	
3. -	2,240	
4. -	2,254	
5. -	2,264	
6. -	2,285	
7. -	2,305	
8. -	2,320	
9. -	2,349	
10. -	2,357	
11. -	2,421	
12. -	2,435	

Wir haben also auch hier eine Reihe von Mischkrystallen, die sich durchweg mit der Form der beiden reinen Ausgangsglieder identifizieren ließen. Trotz ihrer großen Reinheit zeigten die Krystalle einer einzelnen Abscheidung oft ziemliche Schwankungen, was eine Folge der wechselnden Zusammensetzung ist. Die spezifischen Gewichte lassen eine Lücke in der Mischungsreihe nicht erkennen; es besteht also unbegrenzte Mischbarkeit der beiden Salze  $TiF_6Ni \cdot 6H_2O$  und  $SnF_6Ni \cdot 6H_2O$  wie bei den entsprechenden Zinksalzen. Die Differenz der Molekularvolumina ist wiederum verhältnismäßig gering.

Zinkhexafluorozirkonat-Hexahydrat und Zinkhexafluorostannat-Hexahydrat  $ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$  und  $SnF_6Zn \cdot 6H_2O$ .

Die Resultate, welche dieses und das folgende Salzpaar bei den Mischungsversuchen ergaben, sind dadurch in der Deutlichkeit etwas beein-

trächtigt, daß Lösungen von mittlerer Zusammensetzung bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle von der gewöhnlichen hexagonalen Form der reinen Hydrate abscheiden. Die Krystalle bilden schöne dicke Prismen; sie sind monoklin. Sie wurden jedoch nicht näher untersucht, so daß es unentschieden bleiben muß, ob sie ein Doppelsalz darstellen oder Mischkrystalle eines anderen Hydrates. Die Ausbildung war in beiden Fällen dieselbe, so daß jedenfalls diese intermediären Krystalle aus der Lösung mit Zirkonat-Stannat isomorph sind mit den intermediären Krystallen aus der Lösung mit Zirkonat-Silicat.

	$ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$	$SnF_6Zn \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,258	2,445
Mol.-Vol.	167,4	166,2

Zirkonfluorzink wurde dargestellt aus reinem Zirkonhydrat (aus Zirkonfluorkalium) und reiner Flußsäure. Es sind schöne hexagonale Prismen mit den Formen {107} und {400}; Spaltbarkeit vollkommen nach {107}; optisch einaxig-positiv; jedoch wies das Axenbild meist geringe Störungen auf.

Die einzelnen Krystallisationen aus gemischten Lösungen ergaben folgende spezifischen Gewichte:

1. Absch.	2,421
2. -	2,401
3. -	2,400
4. -	2,367
5. -	2,361
6. -	2,359
7. -	2,353
8. -	2,348
9. -	2,345

Nr. 4—9 sind durchwegs gut ausgebildete hexagonale Prismen mit vollkommener Spaltbarkeit.

und daneben monokline Krystalle.

Die Lösung Nr. 7, aus der sich nur Krystalle von hexagonaler Form abschieden, enthielt 16 g  $ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$  und 16 g  $SnF_6Zn \cdot 6H_2O$ . Die Krystallreihe geht also unterbrochen vom reinen Zinnsalze (2,445) bis zu Krystallen mit der Dichte 2,345.

Mit Nr. 9 begann die Abscheidung von monoklinen Krystallen, welche, wie erwähnt, vorläufig nicht näher untersucht wurden. Aus Lösungen mit stark vorwiegendem Gehalte an Zirkonsalz erhielt ich dann noch hexagonale Prismen mit der Dichte

10. Absch.	2,271
11. -	2,274

Es sind dies Mischkrystalle, welche vorwiegend das Zirkonsalz enthalten.

Nach diesen Resultaten müssen wir weitgehende Mischbarkeit der beiden Salze Zirkonfluorzink und Zinnfluorzink annehmen. Es ist zu erwarten, daß bei einer nur wenig tiefer liegenden Temperatur die intermediär auftretenden monoklinen Krystalle verschwinden und dann haben wir jedenfalls eine lückenlose Mischungsreihe. Die Molekularvolumina der beiden Salze sind sehr ähnlich.

Zinkhexafluorosilicat-Hexahydrat und Zinkhexafluorozirkonat-Hexahydrat  $SiF_6Zn \cdot 6H_2O$  und  $ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$ .

	$SiF_6Zn \cdot 6H_2O$	$ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,139	2,258
Mol.-Vol.	145,6	167,4



Auch hier trat wieder die störende Bildung von intermediären Krystallen auf. Eine Lösung von 0—25 g  $ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$  + 15 g  $SiF_6Zn \cdot 6H_2O$  lieferte nur hexagonale Prismen von der Form des Hydrates mit  $6H_2O$ . Die einzelnen Abscheidungen der Lösungen mit zunehmendem Gehalte an Zirkonsalz sind:

Spec. Gewicht:	
1. Absch.	2,139
2. -	2,140
3. -	2,141
4. -	2,141
5. -	2,142 und große, wasserklare monokline Krystalle mit der Dichte 2,464.
6. -	2,142 und monokline Krystalle.

Der Gehalt der Lösungen war jetzt annähernd 25 g  $ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$  + 15 g  $SiF_6Zn \cdot 6H_2O$ . Weiterer Zusatz von Zirkonsalz gab nur noch monokline Krystalle. Hexagonale Krystalle, z. T. neben monoklinen, entstehen erst wieder aus Lösungen, welche ganz überwiegend Zirkonsalz enthalten. Das spezifische Gewicht dieser hexagonalen Krystallisationen lag ganz nahe bei dem des reinen Zirkonsalzes.

Das Bild der Mischungsreihe ist also hier wieder getrübt durch intermediäres Auftreten abweichender Krystalle. Durch Versuche bei einer anderen, tiefer liegenden Temperatur läßt sich vermutlich auch in diesem Falle die intermediäre Krystallisation vermeiden, indem das zugehörige Stück der Löslichkeitscurven zum Verschwinden kommt. Es läßt sich demnach meines Erachtens auch hier ein Schluß auf den Grad der Mischbarkeit der beiden Componenten ziehen. Der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Salze ist nicht ungewöhnlich groß; trotzdem konnten über ein großes Mischungsintervall in der Lösung nur Krystalle erhalten werden, welche sich in ihrer Dichte kaum von dem der reinen Salze unterschieden. Demnach scheint die Fähigkeit der beiden Salze  $SiF_6Zn \cdot 6H_2O$  und  $ZrF_6Zn \cdot 6H_2O$ , isomorphe Mischkrystalle zu bilden, trotz ihrer großen krystallographischen Ähnlichkeit sehr beschränkt zu sein. Jedes Salz vermag das andere nur in ganz geringer Menge aufzunehmen; die Reihe der Mischkrystalle weist eine große Lücke auf. Die Molekularvolumina beider Salze sind stark verschieden.

Solche Fälle, wie die vorhergehenden beiden Versuchsreihen darstellen, müssen für die Erörterung der Frage, ob wirklich isomorphe Körper eine Lücke in der Reihe ihrer Mischkrystalle aufweisen können, außer acht bleiben. Denn gegen diese beiden Reihen ließe sich mit einem gewissen Rechte der Einwurf erheben, daß das Fehlen eines großen Stückes in der Mischungsreihe eine Folge der Bildung anderer Salze sei. Stortenbeker sieht darin tatsächlich einen Erklärungsgrund für einzelne Fälle von begrenzter Mischbarkeit bei directer Isomorphie.

#### Kupferhexafluorosilicat-Tetrahydrat und Kupferhexafluorostannat-Tetrahydrat $SiF_6Cu \cdot 4H_2O$ und $SnF_6Cu \cdot 4H_2O$ .

	$SiF_6Cu \cdot 4H_2O$	$SnF_6Cu \cdot 4H_2O$
Spec. Gewicht	2,569	3,000
Mol.-Vol.	108,2	122,9

Beide Salze hat Marignac<sup>1)</sup> gemessen, das *Si*-Salz außerdem noch Goßner<sup>2)</sup>; sie sind krystallographisch ganz analog.

Das *Si*-Salz wurde dargestellt aus reinem Kupferoxyd und Kieselsäurehydrat (75% *SiO*<sub>2</sub>); die Lösung in reiner Fluorwasserstoffsäure lieferte auf dem Wasserbade Krystalle des Salzes mit 4 Mol. *H*<sub>2</sub>*O*.

Zur Darstellung des *Sn*-Salzes diente *SnCl*<sub>6</sub>(*NH*<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, welches in *Sn(OH)*<sub>4</sub> durch Fällen der Lösung mit Ammoniak übergeführt wurde, und Kupferoxyd. Die Flußsäure war reines Präparat von Kahlbaum (pro analysi) und enthielt keine nennenswerten Mengen Kieselfluorwasserstoffsäure. Das *Sn*-Salz ist also jedenfalls so gut wie ohne Verunreinigung mit *Si*-Salz.

Als Ausgangslösung für die Mischversuche diente eine Lösung von 30 g *SiF*<sub>6</sub>*Cu*. 4*H*<sub>2</sub>*O* und 2 g *SnF*<sub>6</sub>*Cu*. 4*H*<sub>2</sub>*O*. Bei jeder Abscheidung wurde immer nur ungefähr 0,5 g entnommen und dann immer wieder je 5 g *SnF*<sub>6</sub>*Cu*. 4*H*<sub>2</sub>*O* hinzugefügt. Die Krystallisationen wurden in Platinschalen, welche in einer Papierhülse steckten zur Verhinderung allzustarker Verdunstung, in der Weise erhalten, daß die Lösung langsam in zwei Tagen von 90° auf 50° abkühlte, wobei die Concentration so gewählt war, daß bei der Endtemperatur nicht die ganze Lösung erstarrte. Die Resultate der Versuchsreihe sind:

	Spec. Gewicht:	Beschreibung der Krystalle:
1. Absch.	2,570 —	Durchsichtige, klare Tafeln.
2. -	2,570 —	Kleine prismatische Krystalle mit schiefer Auslösch.
3. -	2,640 —	Schöne Täfelchen, vollkommen durchsichtig.
4. -	2,650 —	- - -
5. -	2,660 —	Sehr schöne Tafeln - - -
6. -	2,675 u. 2,900	Zweierlei Krystalle: Schöne, durchsichtige Tafeln (2,675) und pyramidale Krystalle, welche mit dem <i>Sn</i> -Salze identifiziert wurden (2,900).
7. -	— 2,940	Große, klare Krystalle; {111}, {111} und {010} mit vollkommener Spaltbarkeit nach {010}.
8. -	— 2,930	-
9. -	— 2,945	-
10. -	— 2,955	-

Auch das Resultat dieser Versuchsreihe ist wieder einwurfsfrei. Insbesondere ist der Einwurf nicht berechtigt, es könne durch Ausscheidung winziger Krystalle ein Irrtum hervorgerufen werden. Die sämtlichen Abscheidungen bestanden ausschließlich aus vollkommen klaren, durchsichtigen und wohlausgebildeten Krystallen. Außerdem wurden einmal (6. Absch.) zwei deutlich verschiedene Krystallarten mit großer Verschiedenheit im specifischen Gewichte neben einander erhalten. Die Krystalle auf seiten des *Si*- und des *Sn*-Salzes zeigten deutliche Verschiedenheit im Habitus; erstere waren dünne Tafeln, letztere schöne große Krystalle von der eben beschriebenen pyramidenartigen Ausbildungsweise.

Das Resultat ist, daß wir hier eine Mischungsreihe zweier direct isomorpher Salze mit einer großen Lücke vor uns haben. Die Dichte der Mischkrystalle geht auf seiten des *Si*-Salzes von 2,569 bis zu 2,675 und auf seiten des *Sn*-Salzes von 3,000 bis zu 2,900. Jedes Salz nimmt also

1) Ann. d. mines 1859 5), 15, 245; Oeuvres 1. 614.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1905, 48, 326; diese Zeitschr. 1906, 42, 388.

das andere immerhin in ziemlich beträchtlichen Mengen auf. Ziehen wir wieder die Molekularvolumina der beiden Salze heran, so finden wir einen beträchtlichen Unterschied. Dieser Unterschied ist auch die Ursache, daß die Mischungsreihe eine beträchtliche Lücke aufweist.

Im vorliegenden Falle ist die Mischbarkeit etwas größer wie beim Salzpaare  $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Es ist möglich, daß dies mit der kleineren Differenz im Molekularvolumen zusammenhängt; es kann aber auch durch die höhere Temperatur bei der Krystallisation bedingt sein.

**Kupferhexafluorotitanat-Tetrahydrat und Kupferhexafluorostannat-Tetrahydrat  $\text{TiF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

	$\text{TiF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Spec. Gewicht	2,543	2,300
Mol.-Vol.	117,1	122,9

$\text{TiF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hat ebenfalls Marignac gemessen und als isomorph mit dem  $\text{Si}$ - und  $\text{Sn}$ -Salze beschrieben. Zur Darstellung dienten Kupferoxyd und  $\text{TiF}_6\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in molekularen Mengen und reinste Fluorwasserstoffsäure; aus dem  $\text{K}$ -Salze wurde Titansäurehydrat mit Ammoniak gefällt.

Die Ausgangslösung enthielt 13 g  $\text{TiF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 2 g  $\text{SnF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Nach jeder Krystallisation, von der nur wenige Krystalle zur Bestimmung der Dichte entnommen wurden, wurden je 2 g  $\text{SnF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt. Die Krystallisation erfolgte durch langsames Erkalten von  $500-200^\circ$  ca.

Die einzelnen Abscheidungen sind im folgenden kurz beschrieben.

	Spec. Gew.:	Beschreibung:
1. Absch.	2,590	Schöne dünne Prismen, durch Verlängerung einer Hemipyramide entstanden.
2. -	2,610	Durchsichtige Prismen, wie vorige, vollkommene Spaltbarkeit nachgewiesen.
3. -	2,630	Wie vorige.
4. -	2,655	- -
5. -	2,694	Schöne Krystalle: {111}, {11 $\bar{1}$ }, {010}. Spaltbarkeit nach {010} nachgewiesen.
6. -	2,721	
7. -	2,745	
8. -	2,759	
9. -	2,785	
10. -	2,785	
11. -	2,840	
12. -	2,850	
13. -	2,884	

Bei den letzten Abscheidungen wurden immer je 10 g  $\text{Sn}$ -Salz hinzugefügt; vom reinen  $\text{Sn}$ -Salze ausgehend wurden dann die spezifischen Gewichte beobachtet:

14. Absch.	2,978
15. -	2,959

Die Krystalle waren durchweg vorzüglich ausgebildet und ließen sich nach ihren krystallographischen Eigenschaften (Habitus, Spaltbarkeit, zum Teil auch Winkelmessungen) mit den Krystallen der reinen Componenten identifizieren. Die Krystalle bei den einzelnen Abscheidungen zeigten nur geringe Schwankungen im spezifischen Gewichte, das sich durchweg mit

großer Sicherheit bestimmen ließ. Wir haben also im vorliegenden Falle eine kontinuierliche Mischungsreihe von vorzüglichen Mischkrystallen. Die beiden Componenten zeigten eine verhältnismäßig kleine Differenz des Molekularvolumens.

Nickelhexachloroplatinat-Hexahydrat und Nickelhexachlorostannat-Hexahydrat  $PtCl_6Ni \cdot 6H_2O$  und  $SnCl_6Ni \cdot 6H_2O$ .

Beide Salze krystallisieren in schönen großen hexagonalen Prismen mit den Formen  $\{10\bar{1}\}$  und  $\{100\}$  und Winkeln, die ganz ähnlich denen der analogen Fluordoppelsalze sind. Die Farbe des Platinsalzes ist grünlichgelb, jene des Zinnsalzes intensiv grün. Die Spaltbarkeit ist bei beiden vollkommen nach  $\{10\bar{1}\}$ ; optisch einaxig-positiv. Die Salze sind also nicht nur unter sich ganz ähnlich, auch die Ähnlichkeit mit den Fluordoppelsalzen ist von derselben Größenordnung. Ein großer Unterschied besteht in der Löslichkeit; das Nickelhexachlorostannat ist zerfließlich, während das Hexachloroplatinat und die Fluordoppelsalze dies nicht sind.

	$PtCl_6Ni \cdot 6H_2O$	$SnCl_6Ni \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	2,810	2,326
Mol.-Vol.	204,4	214,4

Zur Darstellung der Salze dienten Platinchlorwasserstoffsäure und Nickelhydroxyd, Zinnchlorid und Nickelchlorid in reinem Zustande. Die Ausgangslösung für die Mischversuche enthielt ungefähr 30 g Platinsalz und 18,5 g Zinnsalz; nach jeder Abscheidung wurden immer 18,5 g Zinnnickelchlorid hinzugefügt; von der 7. Abscheidung ab unterblieb jeder Zusatz. Die specifischen Gewichte der einzelnen Krystallisationen sind:

Spec. Gewicht:		Beschreibung:
1. Absch.	2,806	Die ersten Abscheidungen zeigten mehr die Eigenschaften der Platinsalze; die Farbe wurde langsam mehr grün; die Zerfließlichkeit nahm zu. Bis zur 8. Abscheidung einschließlich waren die Krystalle durchsichtig und rein und groß ausgebildet.
2. -	2,806	
3. -	2,790	
4. -	2,776	
5. -	2,786	Die 9.—14. Abscheidung bestand nur aus sehr kleinen mehr oder weniger trüben Krystallen von gelbgrüner Farbe; es waren flache Rhomboëder.
6. -	2,747	
7. -	2,740	
8. -	2,734	
9. -	2,678	Die letzten Abscheidungen waren ähnlicher dem Zinnsalze. Es waren schöne, große, hygroskopische Rhomboëder.
10. -	2,560	
11. -	2,420	Durch Ausbildung, vollkommene prismatische Spaltbarkeit und optisch-positiven Charakter des einaxigen Bildes konnten die Krystalle immer identifiziert werden.
12. -	2,370	
13. -	2,351	
14. -	2,338	

Es scheiden sich also, infolge des großen Unterschiedes in der Löslichkeit, auch aus Lösungen, welche schon überwiegend Zinnsalz enthalten, nur an Platin reichere Krystalle ab. Die Krystalle mit einem vorwiegenden Gehalte an Zinnsalz entstehen nur aus Lösungen, welche nur mehr wenig Platinsalz enthalten.

Nach den angeführten Zahlen haben wir also auch hier trotz des großen Unterschiedes in der Löslichkeit vollkommene Mischbarkeit anzunehmen. Jedoch scheint die Mischbarkeit bei Krystallen von mittlerer Zusammensetzung etwas schwieriger zu werden. Diese Krystalle (9.—14. Abscheidung)

erreichen nur eine geringe Größe und erscheinen außerdem immer getrübt. Man kann also sagen, es bestehe bei gewöhnlicher Temperatur eben noch begrenzte Mischbarkeit. Sobald das Hindernis für die vollkommene Mischbarkeit etwas größer würde, bekämen wir wahrscheinlich eine Lücke in der Mischungsreihe, die mit zunehmender Größe des Hindernisses jedenfalls größer würde. Die Differenz in dem Molekularvolumen der beiden Salze ist von mittlerer Größe; sie ist größer als sie durchschnittlich bei den Salzen ist, die hier als vollkommen mischbar beschrieben sind, aber noch kleiner als bei den Salzen, bei denen ich eine große Lücke in der Mischungsreihe nachweisen konnte.

Nickelhexachlorostannat-Hexahydrat und Nickelhexafluorostannat-Hexahydrat  $\text{SnCl}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die krystallographische Ähnlichkeit der beiden Salze ist nicht geringer wie jene der Fluor- oder Chlอร์ดoppelsalze unter sich, wie sie hier beschrieben wurden. Formen, Winkel, Spaltbarkeit und optischer Charakter sind ganz analog; auch das Chlอร์ดoppelsalz zeigt vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{10\bar{1}\}$  und optisch positiven Charakter der Doppelbrechung. Man wäre also berechtigt, auf vollkommene Isomorphie zu schließen.

In einer Hinsicht jedoch erscheinen die beiden Salze außerordentlich auffallend. Das spezifische Gewicht der Chlorverbindung ist ganz außergewöhnlich geringer als das der Fluorverbindung, obwohl erstere ein viel höheres Molekulargewicht besitzt. Die beobachteten Werte für die Dichten sind nicht mit größeren Fehlern behaftet, wie bei den übrigen Beispielen, es wurden die reinsten Materialien verwendet, außerdem zeigen die Kobaltsalze<sup>1)</sup> denselben Unterschied. Die Folge davon ist natürlich eine außerordentlich große Differenz im Molekularvolumen, trotz der anscheinenden Isomorphie, wie folgende Übersicht zeigt:

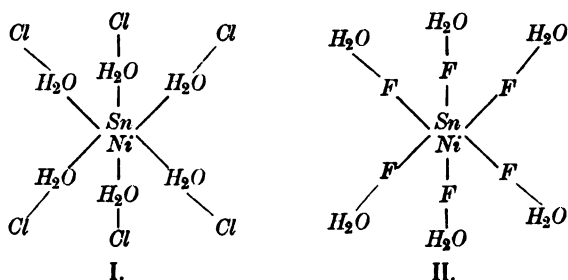
	$\text{SnCl}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Spec. Gewicht	2,326	2,448
Mol.-Vol.	214,4	163,3

Die Mischversuche lieferten leider keine brauchbaren Krystalle. Eine Lösung mit 150 g  $\text{SnCl}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 20 g  $\text{SnF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lieferte zunächst wiederholt nur ein Aggregat von verfilzten, äußerst feinen Nadeln, welche für eine einigermaßen brauchbare Bestimmung der Dichte sich nicht eigneten. Sie entsprechen jedoch jedenfalls dem Fluordoppelsalze, indem sie gerade Auslöschung zeigten und auch nicht die Zerfließlichkeit des Chlorsalzes aufwiesen. Später erschienen größere zerfließliche Krystalle von der Form des Zinnchlornickelsalzes; ein Unterschied der Dichte gegenüber dem reinen Zinnchlอร์ดoppelsalze konnte nicht sichergestellt werden. Wenn auch die Resultate der Versuche nicht so glatt sind, wie bei den übrigen Salz-

<sup>1)</sup> Goßner, diese Zeitschr. 1905, 48, 146.

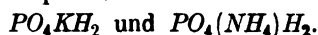
paaren, so scheint sich doch so viel zu ergeben, daß die beiden Salze sich nicht oder doch nur in ganz geringem Grade mischen.

Die Ursache für dieses Verhalten bleibt noch zweifelhaft. Es ist möglich, daß die beiden Salze direct isomorph sind; die Ursache für den Mangel der Mischbarkeit kann dann in dem außerordentlich großen Unterschiede im Molekularvolumen liegen. Ich halte diese Deutung für die wahrscheinlichere, d. h. die beiden Salze besitzen ganz analoge Krystall-structur, nachdem einmal die beiden analogen Salze solche große krystallographische Ähnlichkeit zeigen. Es könnte aber auch die Ähnlichkeit der Krystallform bloß eine zufällige und eine Folge der gleichen Zahl der Atome sein und damit wirkliche Isomorphie fehlen, indem ganz gut eine Verschiedenheit in der Structur denkbar ist. Eine solche Verschiedenheit könnte man etwa durch folgendes Schema ausdrücken:



Die Anordnung ist in Schema I und II in gewissem Sinne analog, so daß Spaltbarkeit und Winkel ganz ähnlich sein können. Trotzdem aber werden wir hier keine isomorphe Mischbarkeit erwarten.

#### Monokaliumphosphat und Monoammoniumphosphat



	$PO_4(NH_4)H_2$	$PO_4KH_2$
Spec. Gewicht	1,803	2,340
Mol.-Vol.	63,8	58,4

Retgers<sup>1)</sup> hat bereits Mischversuche mit den beiden Salzen angestellt. Das Resultat war begrenzte Mischbarkeit, d. h. es wurden in der Nähe der reinen Endglieder gute Krystalle erhalten, während dazwischen nur undeutliche Aggregate erhalten wurden, die keine Resultate lieferten. Der Versuch wurde so gedeutet, daß die einheitliche Mischungsreihe eine Lücke aufweise<sup>2)</sup>.

Die beiden Salze zeigen sehr ähnliches Molekularvolumen; nach dieser Richtung liegt also, wie Retgers als Ursache für seine Resultate andeutete, kein Hindernis gegen die Bildung einer vollkommenen Mischungsreihe vor. Deswegen wurden die Mischversuche nochmals aufgenommen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 1889, **3**, 554.

<sup>2)</sup> Krickmeyer (Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, **21**, 53) hat das Resultat bestätigt.

Die Ausgangslösung enthielt 70 g  $PO_4H_2K$  und 10 g  $PO_4H_2(NH_4)$ ; nach jeder Abscheidung, die in 2–3 g Substanz bestand, wurden 10 g Ammonsalz hinzugefügt; bei zunehmendem Gehalte der Lösung an Ammoniumphosphat betrug die zugesetzte Menge 15 g und schließlich 25 g  $PO_4H_2(NH_4)$ , da das spezifische Gewicht der Mischkrystalle, also wohl auch ihr Gehalt an Ammoniumphosphat, langsamer sich ändert als dies in der Lösung der Fall ist. Die erhaltenen Krystalle waren fast durchweg sehr gut zu identifizieren, insbesondere optisch durch Beobachtung des Axenbildes. Die Krystalle vom spec. Gew. 2,02–1,95 waren zwar immer sehr klein; sie lieferten aber immer noch reine wasserklare Splitter mit eindeutigen Resultaten. Nur bisweilen schieden sich weniger deutliche Aggregate ab, die aber immer so lange wieder gelöst wurden, bis deutlich erkennbare Krystalle entstanden. Die angegebenen Zahlen beziehen sich durchweg auf Krystallsplitter oder Kryställchen von reiner, wasserklarer Beschaffenheit, nur war hie und da wegen der Kleinheit die Identifizierung nicht mehr absolut sicher. Die erhaltenen Resultate sind:

Spec. Gewicht:		Bemerkungen:
1. Absch.	2,297	Schöne, klare Krystalle.
2. -	2,270	- - - , Pyramide mit untergeordnetem
3. -	2,225	Prisma, einaxig-negativ.
4. -	2,149	Stark gerundete Pyramiden, einaxig-negativ, klar.
5. -	2,127	Pyramiden, einaxig-negativ.
6. -	2,119	
7. -	2,036	Kleine Prismen mit Pyramide, einaxig-negativ, klar und
8. -	2,015	durchsichtig.
9. -	1,975	Äußerst kleine Kryställchen, aber Dichte noch gut zu
		bestimmen.
10. -	1,986	Kleine quadratische Prismen mit Pyramide, wasserklar,
11. -	1,955	einaxig-negativ.
12. -	1,946	
13. -	1,918	
14. -	1,915	Kleine, aber deutlich quadratische, wasserklare Prismen.

Wir haben für Mischkrystalle mit wechselndem spezifischem Gewichte (2,270; 2,149; 2,127; 2,036; 1,986; 1,915), insbesondere auch in der Mitte der Mischungsreihe, die Identität der Krystallform nachweisen können. Ammoniumphosphat und Kaliumphosphat bilden also eine kontinuierliche isomorphe Mischungsreihe, eine Tatsache, der auch die Größe der Molekularvolumina nicht widerspricht.

#### Monokaliumphosphat und Monokaliumarsenat.

	$PO_4KH_2$	$AsO_4KH_2$
Spec. Gewicht	2,340	2,879
Mol.-Vol.	58,1	62,5

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzpaars hat bereits Muthmann<sup>1)</sup> untersucht mit Resultaten, welche einer lückenlosen Mischbarkeit entsprechen. Die Bestätigung der kontinuierlichen Mischbarkeit durch Dichtebestimmungen an Mischkrystallen dürfte trotzdem angebracht sein.

Auch bei diesem Versuche traten gegen die reinen Endglieder zu die besseren Krystalle auf, während in der Mitte der Mischungsreihe die einzelnen Abscheidungen zwar noch ganz klar waren, aber doch nur aus sehr

1) Diese Zeitschr. 1894, 23, 370.

kleinen undeutlichen prismatischen Krystallaggregaten bestanden. Zur Bestimmung der Dichte dienten nur wasserklare Splitter. Die größeren Krystalle an den beiden Enden der Mischungsreihen waren sehr ähnlich den reinen Endgliedern, d. h. dicke Prismen mit Pyramide. Mit Zunahme des zweiten Bestandteiles wurden die Flächen immer undeutlicher; die Krystalle waren zunächst noch verhältnismäßig dicke Spieße, d. h. die Prismenflächen gingen allmählich durch vicinale Ausbildung in sehr steile Pyramidenflächen über; gegen die Mitte der Mischungsreihe zu wurden die Spieße immer dünner, bis schließlich innerhalb weniger Abscheidungen Aggregate aus mehr oder weniger dünnen Prismen und Nadeln bestehend sich bildeten. Der Übergang ist aber allmählich, so daß die Aggregate schon dadurch zur selben Krystallform gehörend sich erweisen.

Die Ausgangslösung enthielt 70 g  $AsO_4H_2K$  und 10 g  $PO_4H_2K$ ; nach jeder Abscheidung, bestehend aus 1—3 g, wurden 10 g  $PO_4H_2K$  zugesetzt. Die Resultate sind:

Spec. Gewicht:		Bemerkungen:
1. Absch.	2,680	Spießige Krystalle.
2. -	2,644	
3. -	2,610	Spießige Krystalle.
4. -	2,583	
5. -	2,530	Dünne Prismen, meist zu mehreren verwachsen, einaxig-negativ.
6. -	2,521	
7. -	2,508	Lange Spieße, vicinal, einaxig-negativ.
8. -	2,504	Schöne Krystalle
9. -	2,491	Sehr schöne Krystalle.
10. -	2,494	Prisma mit Pyramide, vicinal in einander übergehend, einaxig-negativ.
11. -	2,482	- - -
12. -	2,474	
13. -	2,469	- - -

Zur Ergänzung der fehlenden Endglieder der Reihe dienten zwei weitere Lösungen: 15 g  $PO_4H_2K$  auf 2 g  $AsO_4H_2K$  und nachträglicher Zusatz von 2 g  $AsO_4H_2K$ .

1. Absch.	2,387	Sehr gute Krystalle.
2. -	2,435	- - -
3. -	2,451	- - -

### Einige Salze von Calcium, Strontium, Blei.

Umfangreichere Mischversuche mit Calcium- und Bleisalzen sind, soviel ich weiß, überhaupt noch nicht angestellt. Dieselben erschienen schon deswegen von Interesse, weil auch Doppelsalze beschrieben sind, welche neben Calcium Strontium oder Blei enthalten. Solche Doppelsalze sind aber bis jetzt bei wirklich isomorphen Substanzen nur wenig beschrieben und Retgers hat die Möglichkeit von Doppelsalzen bei isomorphen Verbindungen verneint. Solche Doppelsalze haben Fitz und Sansoni<sup>4)</sup> beschrieben, nämlich *Ca-Sr*-Propionate und *Ca-Pb*-Propionate. Außerdem stehen Calciumsalze in ihren krystallographischen Eigenschaften meist etwas ferner den Strontium- und Bleisalzen, z. B. Anhydrit gegenüber Cölestin und Anglesit.

4) Diese Zeitschr. 1882, 6, 68.



Unterschwefelsaures Calcium und Unterschwefelsaures Strontium  
 $S_2O_6Ca \cdot 4H_2O$  und  $S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$ .

	$S_2O_6Ca \cdot 4H_2O$	$S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$
Spec. Gewicht	2,183	2,348
Mol.-Vol.	124,7	136,1

Zu diesen Versuchen dienten Abscheidungen aus mehreren einzelnen Lösungen mit wechselndem Gehalte an beiden Salzen.

Es wurden Mischkrystalle mit folgenden spezifischen Gewichten erhalten:

2,372	2,249
2,363	2,231
2,362	2,201
2,298	
2,296	

Die Krystalle waren durchweg wasserklare Tafeln, allerdings nicht sehr groß. Die erhaltenen Zahlen beziehen sich also auf einwandfreie Substanzen.

Auffallend ist, daß bei stark vorwiegendem Gehalte der Lösung an *Sr*-Salz Werte erhalten wurden, die höher liegen als der Wert für das reine *Sr*-Salz, eine Tatsache, die ich nicht aufzuklären vermochte. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des *Sr*-Salzes dienten vorzüglich ausgebildete Krystalle aus einer Lösung von reinem von Merck bezogenem Hyposulfat. Die Schwankungen der einzelnen Bestimmungen unter sich sind sehr gering; auch bei einer einzelnen Bestimmung zeigten die angewandten Splitter nur sehr geringe Unterschiede in der Schwebung.

Das Resultat ist jedenfalls auch hier eine kontinuierliche Mischungsreihe.

Unterschwefelsaures Calcium und Unterschwefelsaures Blei<sup>1)</sup>.

	$S_2O_6Ca \cdot 4H_2O$	$S_2O_6Pb \cdot 4H_2O$
Spec. Gewicht	2,183	3,199
Mol.-Vol.	124,7	137,3

Lösungen mit verschiedenem Gehalte an den beiden Bestandteilen lieferten Krystalle mit folgenden Werten in den spezifischen Gewichten:

2,183  
2,186  
2,191  
2,225  
2,228  
2,333  
2,340  
2,343  
2,447  
2,465  
2,500  
2,565  
2,601  
2,656  
2,711  
2,760  
2,860  
2,985  
3,155

Nur die Krystallisationen, deren spec. Gewicht in der Nähe des *Ca*-Salzes liegt, bestanden aus vorwiegend klaren und durchsichtigen, tafeligen Krystallen (etwa bis 2,3). Bei höheren Werten des spezifischen Gewichtes erschienen zwar dieselben Tafeln; sie waren aber bedeutend kleiner und immer stark getrübt und brüchig, so zwar, daß oft nur schwer einzelne klare Splitterchen für die Dichtebestimmung zur Verfügung standen, vielfach mußte ich mich mit den trüben Krystallen begnügen. Soweit sich in den trüben Krystallisationen durchsichtige Partien fanden, erwiesen sie sich durchaus, zum Teil sehr stark optisch anomal. Das einaxige Bild war stark gestört; es war deutliche Sectorbildung im parallelen Lichte und undulöse Auslöschung zu beobachten. Aus Lösungen des Bleisalzes erhält man die schönen, großen trigonalen Krystalle, die aus reinen Lösungen sehr leicht sich bilden, nur dann, wenn der Gehalt an Calicumsalz ein sehr geringer ist.

1) Die optischen Anomalien von *Ca*-haltigem Bleihyposulfat waren wiederholt Gegenstand der Untersuchung. Brauns, N. Jahrb. f. Min. usw. 1883, 1, 96; Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 1884, 7, 49; 8, 78.

Nach den gefundenen specifischen Gewichten bilden auch Unterschweifelsaures Calcium und Unterschweifelsaures Blei eine vollkommene Mischungsreihe ohne eine Lücke. Allerdings kann man die trüben, brüchigen Mischkrystalle kaum noch als homogen betrachten. Es wurden alle möglichen intermediären Werte für die Dichte gefunden und wenn auch die Krystalle inhomogen erscheinen, so hängt jedenfalls die gegenseitige Aufnahme der beiden Componenten mit ihrer isomorphen Mischbarkeit zusammen. Die Grenze der Mischbarkeit verschiebt sich mit der Temperatur. Krystalle, welche an der Grenze der Mischbarkeit für eine bestimmte Temperatur liegen, befinden sich bei einer anderen Temperatur, bei der die Mischbarkeit geringer ist, in einem labilen Zustande. Es kann eine Spaltung eintreten, die zu einer Trübung der Krystalle führt. Die Anwendung dieser Erörterungen auf das eben beschriebene Salzpaar würde die Bildung einer continuierlichen homogenen Mischungsreihe voraussetzen, die aber nahe der Grenze der Beständigkeit sich befindet; deren Überschreitung hätte Spaltung innerhalb des Mischkrystalles und damit Trübwerden zur Folge.

Unterschweifelsaures Strontium und Unterschweifelsaures Blei.

	$S_2O_8Sr \cdot 4 H_2O$	$S_2O_8Pb \cdot 4 H_2O$
Spec. Gewicht	2,348	3,199
Mol.-Vol.	136,1	137,3

Von diesen beiden Salzen wurden Mischkrystalle schon verschiedentlich beschrieben. Sénarmont<sup>1)</sup> hat an Mischungen die optischen Eigenschaften verfolgt. Fock<sup>2)</sup> hat später solche Mischkrystalle analysiert gelegentlich einer Untersuchung über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen. Bodländer<sup>3)</sup> hat das Drehungsvermögen an Mischkrystallen untersucht. Später hat Fock<sup>4)</sup> wieder die Löslichkeitsverhältnisse des Salzpaares zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und daraus continuierliche Mischbarkeit geschlossen. Eine Bestätigung dieser Schlußfolgerung durch Anwendung der einwandfreiesten Methode, durch die Bestimmung der Dichte von Mischkrystallen, dürfte, besonders mit Rücksicht auf einen Vergleich mit den beiden eben beschriebenen Mischungsreihen, nicht überflüssig erscheinen.

Eine Lösung mit anfänglich 20 g *Sr*-Salz auf 80 g *Pb*-Salz lieferte der Reihe nach Krystalle mit den specifischen Gewichten:

2,518	2,742
2,569	2,754
2,588	2,834
2,604	2,822
2,672	
2,692	

1) S. S. 444 Anm. 4).

2) Diese Zeitschr. 1880, 4, 583.

3) Inaug.-Diss. Breslau 1892.

4) Diese Zeitschr. 1897, 28, 388.

Glieder aus den fehlenden Endstücken wurden aus anderen Lösungen mit wechselnder Zusammensetzung erhalten und zwar:

2,396	2,783
2,433	2,840
2,443	2,980
	3,080

Die Krystalle waren durchweg ziemlich große Tafeln; sie waren auch fast ausschließlich wasserklar. Nur die Abscheidungen 2,7—2,8 ungefähr waren fast ganz trübe; die spezifischen Gewichte beziehen sich auf einzelne helle Krystallsplitter oder kleinere wasserklare Krystalle, welche sich neben den trüberen, größeren Individuen fanden.

Die kontinuierliche Mischbarkeit, die sich aus Focks Untersuchungen über die Löslichkeit ergibt, wird also durch Ermittlung der Dichte einer größeren Reihe von Mischkrystallen bestätigt.

Ein Vergleich der eben beschriebenen Mischungsreihen ergibt, daß die Mischbarkeit anscheinend am größten ist bei Calcium- und Strontiumsalz; beide liefern immer klare, durchsichtige Krystalle. Die Mischkrystalle von Strontium- und Bleihyposulfat neigen bereits bei mittlerer Zusammensetzung zur Trübung. Bei  $S_2O_6Ca \cdot 4H_2O - S_2O_6Pb \cdot 4H_2O$  erhält man fast nur trübe Krystalle, die außerdem noch stark brüchig erscheinen. Eine gewisse Parallele mit der Verschiedenheit im Molekularvolumen ist nicht zu verkennen, wenn auch das Strontiumsalz hierin näher dem *Ca*-Salze stehen sollte.

Zu erwähnen ist noch, daß die Mischkrystalle nach Krystallform und Habitus immer mit den reinen Salzen zu identifizieren waren, so daß also Doppelsalzbildung oder Auftreten anderer Hydrate ausgeschlossen erscheint.

Calciumchlorid und Strontiumchlorid  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  und  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ .

	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
Spec. Gewicht	1,710	1,964
Mol.-Vol.	128,1	135,9

Beide Salze krystallisieren nach Eakle hexagonal. Sie sind optisch-negativ.

Die Ausgangslösung enthielt 400 g  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  und 40 g  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  und lieferte der Reihe nach folgende Krystallisationen:

	Spec. Gewicht:	Bemerkungen:
1. Absch.	1,894	Prismen, zum Teil trüb, einaxig-negativ.
2. -	1,898	Prismen, einaxig-negativ.
3. -	1,850	Dicke Prismen, einaxig-negativ.
4. -	1,741	Dicke Prismen, einaxig-negativ.
5. -	1,714	Dicke Prismen, einaxig-negativ.

Innerhalb einer einzelnen Abscheidung zeigten die einzelnen Splitter sehr große Schwankungen, jedenfalls infolge eines starken Wechsels in der Zusammensetzung. Nach den erhaltenen Zahlen liegt eine kontinuierliche Mischungsreihe ohne Lücken vor.

Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid  $NH_4Cl$  und  $NH_4Br$ .

	$NH_4Cl$	$NH_4Br$
Spec. Gewicht	1,533	2,256 <sup>1)</sup>
Mol.-Vol.	34,7	43,4

Fock hat die Löslichkeit von Gemengen der beiden Salze bestimmt und aus der erhaltenen Curve den Schluß gezogen, daß die beiden Salze eine kontinuierliche Mischungsreihe bilden. Eine Bestätigung durch Untersuchung der erhaltenen Krystallisationen auf kontinuierliche Änderung der Dichte erscheint nicht überflüssig, da sie zugleich einen Beitrag zu den eigentümlichen Isomorphieverhältnissen der Alkalihalogenuide liefert, die auch nach den bisherigen Mischversuchen noch nicht ganz klar liegen. Da die Salze bekanntlich aus ihren reinen Lösungen nur schlecht krystallisieren, so wurde etwas Eisenchlorid hinzugegeben. Die Krystalle blieben trotzdem nur klein, waren aber klar und farblos und hatten also keine nennenswerten Mengen Eisenchlorid aufgenommen. Die ursprüngliche Lösung enthielt 40 g Ammoniumchlorid und 5 g Ammoniumbromid. Zunächst (bis zur 12. Abscheidung) wurden nach und nach je 5 g Ammoniumbromid zur Lösung gesetzt, später 45 g, da die Mischkrystalle sich nicht in demselben Verhältnisse wie die Lösung an Bromid anreicherten. Die einzelnen Krystallisationen sind:

Spec. Gewicht:		Bemerkungen:
1. Absch.	1,342	
2. -	1,560	
3. -	1,571	
4. -	1,599	
5. -	1,617	
6. -	1,654	
7. -	1,694	
8. -	1,739	Nr. 13 und 14 sind nur äußerst winzige Krystalle, welche schlechte Resultate gaben, dagegen sind die übrigen Abscheidungen für eine genaue Bestimmung der Dichte sehr gut brauchbar.
9. -	1,798	
10. -	1,878	
11. -	1,975	
12. -	2,040	
13. -	2,110	
14. -	1,175	
15. -	2,220	
16. -	2,229	

Es besteht also tatsächlich vollkommene Mischbarkeit der Krystalle von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid.

Kaliumchlorid und Kaliumbromid  $KCl$  und  $KBr$ .

	$KCl$	$KBr$	$KJ$
Spec. Gewicht	1,998	2,754	3,134
Mol.-Vol.	37,3	43,2	53,0

Diese beiden Salze krystallisieren nach Fock fast in allen Verhältnissen zusammen. Meine ursprüngliche Lösung enthielt 70 g Kaliumbromid und 5 g  $KCl$ ; nach und nach wurden je 5 g, später je 40 g Kaliumchlorid zugesetzt. Die Lösung enthielt etwas Kalilauge, da aus reinen Lösungen die beiden Salze schlecht krystallisieren. Die Mischkrystalle erscheinen besonders wegen ihres optischen Verhaltens wichtig. Die einzelnen spezifischen Gewichte der Mischkrystalle sind:

<sup>1)</sup> Slavík, diese Zeitschr. 1903, 86, 271.

Spec. Gewicht:		Bemerkungen:
1. Absch.	2,650	
2. -	2,630	Schwach trüb und stark optisch anomal.
3. -	2,560	Teilweise trüb und schwach optisch anomal.
4. -	2,458	Klar und ohne Anomalien.
5. -	2,335	Stellenweise schwach trüb und schwach anomal.
6. -	2,280	Nur stellenweise klar und anomal.
7. -	2,177	Ganz durchsichtig, aber schwach anomal.
8. -	2,121	- - - - -
9. -	2,089	- - - - -
10. -	2,088	Kaum Anomalien zu erkennen.
11. -	2,071	Klar und ohne Anomalien.
12. -	2,062	Klar und mit ganz geringen optischen Anomalien.

Die Krystalle waren durchaus große Würfel. Bei der Mehrzahl waren jedoch nur die äußeren Partien durchsichtig; dagegen zeigten die Krystalle fast immer, besonders jene von mittlerer Zusammensetzung, die Erscheinungen der optischen Anomalien, wie sie schon öfter bei isomorphen Mischkrystallen beobachtet wurden. Sie sind jedenfalls eine Folge von Spannungen innerhalb des Mischkrystalles und sind für die Frage, wie ein Mischkrystall sich aufbaut, meines Erachtens nicht ohne Belang.

Was die Mischbarkeit anlangt, so glaube ich aus den erhaltenen Krystallisationen folgern zu können, daß eine kontinuierliche Mischungsreihe vorliegt. Jedoch scheinen hier bei der Bildung der Mischkrystalle gewisse Widerstände zu überwinden zu sein. Dafür sprechen die auftretenden, durch die optischen Anomalien angedeuteten Spannungen im Innern eines solchen Mischkrystalles und die häufig sich einstellende Trübung der Mischkrystalle im Gegensatze zu den Krystallen der reinen Salze, die aus schwach alkalischen Lösungen immer in vollkommen reinem Zustande sich abscheiden.

Kaliumchlorid und Kaliumjodid und ebenso Kaliumbromid und Kaliumjodid mischen sich dagegen nur innerhalb enger Grenzen. Die Differenz der Molekularvolumina ist bei den beiden letzteren Salzpaaren bedeutend größer als bei den beiden Salzen Kaliumchlorid und Kaliumbromid.

#### Zur Isomorphie der Alkalihalogenide.

Stellt man die Unterschiede der Molekularvolumina und den Grad der Mischbarkeit bei verschiedenen Salzen gegenüber, so hat man keinen genauen Parallelismus etwa derart, daß der größeren Differenz im Molekularvolumen auch immer eine geringere Mischbarkeit entspricht. Für einige Salze sind diese Molekularvolumina

$NH_4Cl$	$NH_4Br$	$NH_4J$ <sup>1)</sup>	$KCl$	$KBr$	$KJ$
34,7	43,4	57,9	37,3	43,2	53,0

Vollkommene Mischbarkeit besteht nur zwischen  $NH_4Cl$  und  $NH_4Br$ ,  $KCl$  und  $KBr$ ,  $NH_4J$  und  $KJ$ <sup>2)</sup>. Tatsache ist, daß diese Salzpaare mit kontinuierlicher Mischbarkeit große Annäherung des Molekularvolumens zeigen.

1) Spec. Gewicht 2,504 nach Slavík, diese Zeitschr. 1903, 36, 272.

2) Diese Zeitschr. 1904, 40, 74.

$NH_4Cl$  und  $KCl$  nehmen sich nach früheren Beobachtungen gegenseitig nur in ganz geringem Grade in ihren Krystallen auf, ebenso nach Fock  $NH_4Br$  und  $KBr$ ,  $KCl$  und  $KBr$  dagegen in allen Verhältnissen, wenn auch die Krystalle innere Störungen zeigen; trotzdem ist der Unterschied im Molekularvolumen bei den beiden ersten Salzen geringer als bei den beiden letzteren. Bei  $KCl$ ,  $KBr$  und  $KJ$  besteht dagegen ein Parallelismus zwischen Volumendifferenz und dem Grade der Mischbarkeit.

Bei allen vorhergehenden Beispielen von directer Isomorphie mit begrenzter Mischbarkeit ging parallel mit dieser begrenzten Mischbarkeit eine größere Differenz der Molekularvolumina. Dies kann auch bei  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$  und  $NH_4J$ <sup>1)</sup> der Fall sein; wir brauchen keine Isodimorphie anzunehmen. Die Lücke in der Mischungsreihe  $KCl$ — $KJ$  erklärt sich ebenso leicht durch die große Differenz der Molekularvolumina. Die Möglichkeit von Isodimorphie ist damit allerdings noch nicht ausgeschlossen. Im kubischen Krystallsysteme sind eben zu ihrem Nachweis Mischversuche nicht ausreichend.

Dagegen ist die Differenz der Molekularvolumina  $NH_4Cl$  und  $KCl$  nur sehr gering, sogar geringer als bei dem unbegrenzt sich mischenden Salzpaare  $KCl$ — $KBr$  und  $NH_4Cl$ — $NH_4Br$ , und trotzdem haben wir nur sehr begrenzte Mischbarkeit. Diese Umstände sprechen wieder dafür, daß die Krystalle von  $KCl$  und  $NH_4Cl$  eigentlich keine vergleichbaren Zustände darstellen, daß sie vielmehr im Verhältnisse der Isodimorphie zu einander stehen.

Rubidiumnitrat—Ammoniumnitrat  $NO_3Rb$ — $NO_3.NH_4$ .

	$NO_3Rb$	$NO_3.NH_4$
Spec. Gewicht	3,446	1,730

Diese beiden Salze bilden zusammen mit den Nitraten von  $K$ ,  $Cs$  und  $Tl$  die durch besonders verwickelte Polymorphieverhältnisse ausgezeichnete Gruppe der Alkalinitrate. Die gewöhnlichen Formen der beiden Salze, auf welche sich die oben angegebenen specifischen Gewichte beziehen, sind auch nicht direct isomorph.

Ammoniumnitrat wurde neu krystallographisch untersucht mit folgenden Resultaten:

Rhombisch.  $a:b:c = 0,9092:1:1,0553$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ . Die Krystalle sind entweder prismatisch verlängert nach  $m$  und zeigen dann noch  $o$ , selten  $q$  und  $b$ , oder sie sind tafelig nach  $b$ , wobei schmal die Formen  $m$ ,  $o$  und  $q$  auftreten.

<sup>1)</sup> Letzteres ist deswegen hierher zu rechnen, weil es mit Kaliumjodid eine continuierliche Reihe von Mischkrystallen bildet.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (410) : (1\bar{1}0) =$	—	*84° 33'
$m : o = (410) : (111)$	—	*32 30
$q : b = (011) : (010)$	46° 32'	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	69 7	69 20
$o : m = (1\bar{1}1) : (110)$	85 28	85 10

Spaltbarkeit deutlich nach {010}. Ebene der optischen Axen ist {100}; *b* erste Mittellinie; Doppelbrechung stark, negativ.

Rubidiumnitrat galt bisher als hexagonal krystallisierend. Nach F. M. Jaeger krystallisiert jedoch auch dieses Salz rhombisch (pseudo-hexagonal), indem die Krystalle kaum merklich optisch zweiaxig sind. Jedoch hat die Form keine Beziehung zur Krystallform der gewöhnlichen Modification des Ammoniumnitrates.

Wegen dieser Verschiedenheit fällt eigentlich das Salzpaar nicht in den Rahmen dieser Untersuchung, nachdem diese sich vorwiegend auf direct isomorphe Substanzen bezieht. Das Salz wurde jedoch aus folgenden Gründen aufgenommen:

Wallerant hat Mischkrystalle dieses Salzes beobachtet von der Form der gewöhnlichen Modification des Thalliumnitrates, die ihrerseits wieder in keiner Beziehung steht zu einer Form der beiden fraglichen Salze. Die Krystalle waren aus dem Schmelzflusse erhalten und zeigten bei gewöhnlicher Temperatur keine Umwandlung. Ich hoffte diese intermediäre Modification auch aus wässriger Lösung zu erhalten. Man hätte also ein isotrimorphes Salzpaar: Krystalle von der Form des Ammoniums Salzes mit 0—*n* Proc.  $\text{NO}_3\text{Rb}$ , solche von der Form des *Rb*-Salzes mit 0—*n'* Proc.  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$  und Krystalle von intermediärer Zusammensetzung, die in den reinen Endgliedern nicht bekannt sind. Solche Fälle sind bereits einige beschrieben. Etwas analoges bieten Salze mit verschiedenen Hydratstufen. Zwei Salze können Mischkrystalle von einer Hydratstufe bilden, die im reinen Zustande bei keinem der beiden Salze bekannt ist, wohl aber bei einem dritten analogen. Die von Wallerant angegebene Form der Mischkrystalle mit intermediärer Zusammensetzung konnte ich nun nicht erhalten.

Dann soll die Mischungsreihe angeführt werden als Beispiel für die ausgedehnte Fähigkeit einer Substanz, eine zweite damit isodimorphe als Beimengung aufzunehmen. Die Krystalle auf seiten des Rubidiums Salzes nämlich nehmen bis zu ca. 50 Vol.-Proc. Ammoniumnitrat als isomorphe Beimengung auf. Diese Zahl wurde nur angenähert berechnet unter der Voraussetzung, daß das Gesetz von Retgers strenge Gültigkeit hat und daß auch die Molekularvolumina von  $\text{NO}_3\text{Rb}$  und der isomorphen Modification von  $\text{NO}_3.\text{NH}_4$  gleich seien. Das specifische Gewicht des Ammoniumnitrates in dieser Form wäre dann 1,70.

Die Resultate der Mischversuche sind:

	Typus $\text{NO}_3.\text{NH}_4$	Typus $\text{NO}_3\text{Rb}$	Bemerkungen:
1. Absch.	4,520	—	
2. -	4,940	—	
3. -	2,000	—	
4. -	2,047—2,081	—	
5. -	2,08	—	Habitus und optische Axen wie beim reinen $\text{NO}_3.\text{NH}_4$ .
6. -	—	2,515	Lange Prismen; optisch einaxig-positiv.
7. -	—	2,594	
8. -	—	2,678	
9. -	—	2,727	
10. -	—	2,768	Lange Prismen; optisch einaxig-positiv.
11. -	—	2,800	

Die Lösung enthielt ursprünglich 30 g Ammoniumnitrat und 2,5 g Rubidiumnitrat. Nach jeder Abscheidung wurden 2,5 g Rubidiumnitrat hinzugegeben. Die Krystalle der einzelnen Abscheidungen unter sich wiesen ziemliche Schwankungen auf, obwohl leicht sehr reine Splitter auszusuchen waren. Ursache davon ist jedenfalls der starke Wechsel in der Zusammensetzung der Mischkrystalle.

*p*-Cl-Anilin und *p*-Br-Anilin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.\text{NH}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{NH}_2$ .

Mit diesen beiden Körpern beginnt die kurze Beschreibung von Mischversuchen mit einigen organischen Verbindungen.

	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{NH}_2$
Spec. Gewicht	4,415	4,799
Mol.-Vol.	90,0	95,6

Die Krystalle waren aus verschiedenen Lösungen erhalten. Diese und die specifischen Gewichte der erhaltenen Mischkrystalle sind:

	Gewichtsverhältnis $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.\text{NH}_2 : \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{NH}_2$	Spec. Gew.:
1. Lösung	4 : 8	4,745
2. -	4 : 5	4,742
3. -	4 : 3	4,749
4. -	4 : 4	4,552
5. -	3 : 4	4,509
6. -	5 : 4	4,466
7. -	8 : 4	4,446

Die Krystalle zeigten immer gute Ausbildung und waren leicht zu identifizieren. Die Mischungsreihe scheint hiernach eine continerliche zu sein.

*p*-Bromacetanilid und *p*-Jodacetanilid  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}.\text{NH}.\text{COCH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}.\text{NH}.\text{COCH}_3$ .

Diese beiden Verbindungen sind sich krystallographisch<sup>1)</sup> ganz ähnlich, während die Chlorverbindung abweicht.

<sup>1)</sup> Mügge, diese Zeitschr. 1880, 4, 335 und Sansoni, diese Zeitschr. 1894, 18, 402.



	$C_6H_4Br.NH.COCH_3$	$C_6H_4J.NH.COCH_3$
Spec. Gewicht	1,744	1,989
Mol.-Vol.	125,0	131,2

Aus gemischten Lösungen wurden durchwegs wohlausgebildete Krystalle, ganz ähnlich den reinen Salzen, mit folgenden spezifischen Gewichten erhalten:

	Spec. Gewicht:
1. Abscheidung	1,900
2. -	1,847
3. -	1,840
4. -	1,848
5. -	1,844
6. -	1,799
7. -	1,760
8. -	1,755
9. -	1,745
10. -	1,739

Das Resultat ist auch hier unbegrenzte Mischbarkeit der beiden Substanzen im krystallisierten Zustande.

Hexachlorkohlenstoff und symm. Tetrachlordibromkohlenstoff  $C_2Cl_6$  und  $C_2Cl_4Br_2$ .

Diese beiden Körper wurden ausführlich früher krystallographisch untersucht. Hier ist nur über die Mischversuche zu berichten. Die Molekularvolumina sind 113,3, bez. 120,2.

Die erhaltenen Mischkrystalle waren klar und gut ausgebildet. Die Schwankungen in der Dichte waren jedoch ziemlich groß bei einer einzelnen Krystallisation, jedenfalls infolge der Unterschiede in der Zusammensetzung. Verschiedene Lösungen lieferten folgende Krystallisationen:

2,642  
2,585  
2,540  
2,480  
2,455  
2,430  
2,420  
2,411  
2,366  
2,335  
2,330  
2,325  
2,189  
2,130

Die spezifischen Gewichte der reinen Körper sind 2,091 bezw. 2,713.

Die erhaltenen Mischkrystalle stellten durchweg große wasserklare Tafeln dar.

Die beiden Körper bilden also eine unbegrenzte Reihe von Mischkrystallen.

## Ergebnisse.

### 1. Molekularvolumen isomorpher Krystalle.

Auf eine gewisse Ähnlichkeit der Molekularvolumina isomorpher Körper wurde schon von verschiedenen Seiten hingewiesen. Bereits Kopp und Schroeder haben darauf aufmerksam gemacht, daß isomorphe Körper

ähnliche Atomvolumina haben. Eine klare Erkenntnis ergab sich aber deswegen nicht, weil ihre berechneten und beobachteten Werte nicht vergleichbar in vielen Fällen waren. Nach Retgers zeigen die Molekularvolumina isomorpher Körper sehr große Ähnlichkeit. Über die Grenzen, innerhalb deren Schwankungen stattfinden und über eine etwaige Beziehung hinsichtlich einer Verschiedenheit im Grade der Mischbarkeit fehlen noch genauere Angaben. Ein Vergleich der oben gefundenen Werte für die verschiedensten Körper ergibt, daß die Schwankungen recht bedeutende sein können. Differenzen = 20 (z. B.  $\text{SnF}_6\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SiF}_6\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O} = 166,2 - 145,6 = 20,6$ ) im Molekularvolumen zweier isomorpher Körper sind gar nicht selten. Wenn die beiden Salze  $\text{SnCl}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wirklich ganz analoge Zustände darstellen, also wirklich isomorph sind, was allerdings nicht exact bewiesen ist, dann sind noch viel größere Differenzen möglich; die Differenz in unserem Falle ist  $214,4 - 163,3 = 51,1$ .

Vergleicht man damit Körper mit ähnlicher Zusammensetzung, deren Krystalle nicht isomorph sind, so findet man nicht allzu wenige, die ebenfalls, auch procentual ausgedrückt, keine größeren Differenzen der Molekularvolumina zeigen, z. B.:

$$\text{SO}_4\text{K}_2 - \text{SO}_4\text{Na}_2 = 64,9 - 53,3 = 11,6; \text{ nicht isomorph.}$$

$$\text{SO}_4\text{Cs}_2 - \text{SO}_4\text{K}_2 = 84,6 - 64,9 = 19,7; \text{ isomorph.}$$

$$\text{SO}_4\text{Cs}_2 - \text{SeO}_4\text{K}_2 = 91,2 - 64,9 = 26,3; \text{ isomorph.}$$

$$\text{KCl} - \text{NaCl} = 37,3 - 26,9 = 10,4; \text{ nicht isomorph.}$$

$$\text{NH}_4\text{Br} - \text{NH}_4\text{Cl} = 43,4 - 34,6 = 8,7; \text{ isomorph.}$$

Damit verliert die Kenntnis der bloßen Größe des einem Moleküle zukommenden Raumes, also des Molekularvolumens, etwas an Bedeutung für die Isomorphie, besonders wenn man fernerstehende Glieder einer größeren Reihe vergleicht. Es ist also der Satz, daß isomorphe Körper ein ähnliches Molekularvolumen besitzen, nicht nur nicht umkehrbar, sondern er erfährt auch eine gewisse Einschränkung, ähnlich wie das bei der Ähnlichkeit der geometrischen Constanten der Fall ist.

Es ist berechtigt, von einem Grade der Isomorphie zu sprechen, wenn man bedenkt, daß Größe und Form des einem Moleküle zukommenden Raumes einen verschiedenen Grad der Ähnlichkeit aufweisen können. Das Molekularvolumen ist ein Maßstab für die Größe dieses Raumes. Man kann also den nicht umkehrbaren Satz aufstellen: Das Molekularvolumen zweier isomorpher Körper wird um so ähnlicher, je näher sich die beiden Körper in Hinsicht auf ihre Isomorphie stehen.

Bei dem Vergleiche des Molekularvolumens zweier isomorpher Krystalle kommt es aber offenbar auch auf die Temperatur an, bei der der Vergleich stattfindet. Zwei Körper, auch zwei isomorphe Körper, haben verschiedene kubische Ausdehnungscoefficienten. Daher ist die Differenz im

Molekularvolumen zweier isomorpher Körper bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Nicht nur die Differenz der Größe der Molekularvolumina ist bei verschiedenen Temperaturen verschieden für zwei isomorphe Substanzen, sondern auch die Differenzen in der Neigung der Winkel und infolgedessen in den geometrischen Constanten, d. h. die Unterschiede in der Form der Molekularvolumina sind verschieden in Abhängigkeit von der Temperatur. Also fällt der Vergleich zweier isomorpher Krystalle bezüglich der Form und Größe ihres Molekularvolumens verschieden aus, je nach der Temperatur, d. h. der Grad der Isomorphie ist auch unabhängig von der Temperatur.

Im vorhergehenden haben wir auch einen näheren Einblick gewonnen in die Frage, wie die Verschiedenheit im Molekularvolumen zweier isomorpher Krystalle zustande kommt. Das Molekularvolumen ist die Summe der Atomvolumina (die aber mit dem Atomvolumen der Elemente im reinen Zustande natürlich nichts zu thun haben). Bei zwei isomorphen Körpern sind alle diese Summanden etwas verschieden. Aus dieser Auffassung ergibt sich eine sehr wichtige Schlußfolgerung: Die Atomvolumina der Elemente eines Moleküls im Krystallzustande, d. h. der einem Atom zukommende Bereich, sind fähig, Änderungen einzugehen unter Bildung eines ähnlichen Raumgitters, wenn ein Element durch ein verwandtes substituiert wird. Z. B. substituieren wir im Punktsystem von  $K_2SO_4$  Kalium durch Rubidium, so ändert sich das Volumen nicht nur des neuen Raumgitters, sondern auch der Atome  $S$  und  $O$ . Substituieren wir Kalium durch Cäsium, so sind alle diese Änderungen wieder andere. Könnten wir einen Mischkrystall von  $K_2SO_4$  und  $Rb_2SO_4$  derart auffassen, daß im Punktsystem von  $K_2SO_4$  regelmäßig verteilte, dem  $K$ -Atom entsprechende Punkte durch  $Rb$ -Atome ersetzt wären, dann wäre die Änderung der Volumina von  $S$  und  $O$  eine andere als bei der Substitution sämtlicher Kaliumatome. Das Atomvolumen eines Elementes kann also gewisse Änderungen erleiden, wenn an einer anderen Stelle des Punktsystems Substitutionen stattfinden, ohne daß dadurch die Natur des Punktsystems geändert wird. Die Änderung kann eine ganz allmähliche und continuierliche sein, wenn es möglich ist, die Substitution der gleichwertigen Punkte der Reihe nach vorzunehmen.

## 2. Einige Eigentümlichkeiten bei isomorphen Mischkrystallen.

Die im vorhergehenden beschriebenen Mischversuche liefern auch einen Beitrag zu einigen eigentümlichen Beobachtungen, die man an isomorphen Mischkrystallen gemacht hat.

Optische Anomalien. Solche optisch anomale Krystalle, in denen wir jetzt als Ursache der Anomalie isomorphe Beimengungen annehmen müssen, sind längst bekannt. Daß eine fremde Beimengung die Ursache

der Doppelbrechung beim Alaun sei, erkannte bereits Frankenheim<sup>1)</sup>. Brauns hat dann eingehender die Doppelbrechung bei Mischkrystallen von verschiedenen Alaunen untersucht.

Ein weiteres bekanntes Beispiel dafür, wie durch isomorphe Beimengung in kubischen Krystallen Doppelbrechung entstehen kann, bilden die Nitrate von Baryum und Blei; ein geringer Gehalt an Strontiumsalz ruft starke optische Anomalien hervor, trotzdem die Krystalle vollkommen klar und anscheinend homogen bleiben. Die Anomalie der Mischkrystalle von Kaliumchlorid—Kaliumbromid zeigten die im vorhergehenden beschriebenen Versuche. Solche Anomalien durch isomorphe Beimengung finden sich jedenfalls auch bei doppeltbrechenden Krystallen, nur sind sie wegen der vorhandenen Doppelbrechung leicht zu übersehen. Mischkrystalle von Siliciumfluorkupfer und Siliciumfluorkobalt, bez. Siliciumfluorkupfer und Siliciumfluorzink mit vorherrschendem Gehalte an Kupfer zeigten in der Tat immer Störung des einaxigen Bildes. Das reine Kupfersalz gibt ein regelmäßiges Axenbild. Bei geringer Beimengung erscheint undeutliche Sectorenbildung in Schnitten senkrecht zur optischen Axe und undeutliche unzulöse Auslöschung. Im convergenten Lichte scheinen die einzelnen Sectoren zweiaxigen Partien mit sehr schwacher Doppelbrechung anzugehören, wobei der Winkel der optischen Axen schwankt, aber immer sehr klein erscheint.

Ausbildung der Mischkrystalle. Eine weitere Eigentümlichkeit von Mischkrystallen liegt in der Thatsache, daß die Mischkrystalle oft nur geringe Größe erreichen oder schlechte Flächenausbildung zeigen, obwohl die reinen Substanzen die schönsten Krystalle bilden. Das beste Beispiel hierfür bilden die Phosphate und Arsenate von Ammonium und Kalium. Retgers hat aus diesem Grunde die lückenlose Mischbarkeit von Kalium- und Ammoniumphosphat übersehen. Doch lassen sich bei diesem Salzpaare immerhin noch Krystalle mit deutlich erkennbarer Formencombination erhalten, wie sie auch an den reinen Salzen zu beobachten ist. Dagegen lieferte Kaliumarsenat und -phosphat nur ganz undeutliche spießige Aggregate, auch wenn der eine Bestandteil nur in geringen Mengen aufgenommen ist. Den allmählichen Übergang von gut zu schlecht ausgebildeten Krystallen gegen die Mitte der Mischungsreihe hin kann man deutlich wahrnehmen. Das reine Arsenat zeigt immer die schön ausgebildete Combination von {440} und {444}. Sobald in die Krystalle etwas Phosphat eintritt, verschwinden die Endflächen und die Krystalle sind lange dicke Spieße, wobei die Prismen langsam durch vicinale Ausbildung in eine Spitze endigen. Bei weiter zunehmendem Gehalte an Phosphat, also über eine gewisse mittlere Zusammensetzung der Krystalle hin, entstehen nur lange, meist

---

1) Pogg. Ann. 4860, 111, 34.

sehr feine Nadeln, die sich eben noch für eine Bestimmung der Dichte eignen, aber einheitliche Prismenflächen nur mehr vereinzelt aufweisen. Gegen die Seite des Phosphates zu tritt dann wieder allmählich normale Ausbildung der Krystalle ein. Noch viel schlechter ausgebildet sind Krystalle aus gemischten Lösungen von Kalium- und Ammoniumarsenat. Schon bei ganz geringem Gehalte einer Ammoniumarsenatlösung an Kaliumsalz waren nur mehr äußerst feine Nadeln zu erhalten, so daß vorerst auf die Weiterführung der Versuche verzichtet wurde. Auch Nickelchloroplatinat und Nickelchlorostannat bilden nur so lange große klare Krystalle, als der eine Bestandteil vorherrscht; Krystalle von mittlerer Zusammensetzung sind klein und trüb.

Damit im Zusammenhange scheinen die Resultate zu stehen, die der Vergleich der Winkel von Mischkrystallen mit denen der reinen Salze ergeben hat.

Trübung der Mischkrystalle. Eine dritte Erscheinung, die man oft an Mischkrystallen beobachtet, ist das Auftreten trüber Krystalle. Mischkrystalle von Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat sind nach den übereinstimmenden Beobachtungen verschiedener Forscher<sup>1)</sup> bei einiger Größe immer undurchsichtig; nur kleine Kryställchen erscheinen klar, während bei den reinen Salzen das immer der Fall ist. Häufige Trübung wurde im vorhergehenden bei den Mischkrystallen der Hyposulfate der Erdalkalien beobachtet; bei einzelnen Krystallisationen erschienen nur die kleinsten Individuen durchsichtig, während die reinen Componenten immer klare Krystalle von vorzüglicher Ausbildung liefern.

### 3. Lücken bei isomorphen Mischungsreihen.

Lücken bei sogenannten isodimorphen Krystallen sind häufig beobachtet und erscheinen auch selbstverständlich. Eine Modification ist eben bei jedem Körper bis zu einem gewissen Grade beständig in Mischung mit der stabilen Modification des anderen Körpers. Mit eigentlichen Lücken hat man es hier nicht zu thun; es sind in Wirklichkeit zwei verschiedene Krystallreihen, von denen jede nur über eine gewisse Strecke der Mischungsreihe stabil ist. Die Größe der sog. Lücke hängt nur von der Stabilität der beiden Modificationen ab. Innerhalb eines Intervalles, in dem die entsprechende Modification der beiden Salze gleichzeitig stabil sind, wird man infolgedessen eine lückenlose Mischungsreihe haben.

Von eigentlichen »Lücken« kann man nur dann reden, wenn in einer

<sup>1)</sup> Retgers, Zeitschr. f. phys. Chemie 1889, 8, 510; Wulff, diese Zeitschr. 1907, 42, 569. Diese Trübung konnte ich bestätigen, selbst bei äußerst langsamer Krystallisation; aus einer gemischten gesättigten Lösung in einem enghalsigen Gefäße hatten sich im Verlaufe eines Jahres nur wenige Krystalle abgeschieden, welche nur stellenweise, besonders an den Kanten, durchsichtig waren.

einheitlichen Mischungsreihe, d. h. in einer Mischungsreihe, deren reine Endglieder wirklich isomorph sind, nur zwei Endstrecken von bestimmter Länge vorhanden sind, während auf der dazwischen liegenden Strecke Mischkrystalle nicht erhalten wurden. Die Entscheidung der Frage, ob solche Lücken überhaupt möglich sind, ist von großer Bedeutung für unsere Kenntnis der Isomorphie. Bisher hat man Morphotropie und Isomorphie scharf zu trennen gesucht; bei ersterer fehlt jede Mischbarkeit, bei letzterer ist dieselbe gerade ein Charakteristikum. Mit der Feststellung der begrenzten Mischbarkeit würde dieser Unterschied sehr an Bedeutung verlieren. Bei morphotropen Körpern könnte ja die Lücke in der Mischungsreihe so groß sein, daß überhaupt die Mischbarkeit nicht meßbar nachzuweisen wäre.

Diesem Streben, Morphotropie und Isomorphie unterscheiden zu können, ist wohl die vorwiegend vertretene Anschauung entsprungen, daß directe Isomorphie immer mit vollkommener Mischbarkeit verbunden sei. Unter Hinweis auf die Schwierigkeit der Abtrennung der isomorphen Körper von den morphotropen ist Groth<sup>1)</sup> geneigt, »nur solche Körper als isomorph zu bezeichnen, welche die Fähigkeit besitzen, in allen Verhältnissen zu homogenen Mischungen zusammenzukrystallisieren«. Stortenbeker<sup>2</sup> glaubt, daß »Lücken« in der Reihe der Mischkrystalle bei isomorphen Körpern nicht auftreten können. Bisher widersprachen diesen Behauptungen nur wenige Fälle und Stortenbeker konnte darthun, daß auch von diesen wenigen Fällen bei sorgfältiger Prüfung nur ein kleiner Rest übrig bleibt, und dieser Rest könnte bei einwandfreien Versuchen auch noch verschwinden. Für das Salzpaar  $PO_4KH_2$  und  $PO_4(NH_4)H_2$ , für das Retgers beschränkte Mischbarkeit angibt, konnte ich (siehe oben) tatsächlich die unbegrenzte Mischbarkeit nachweisen.

Die Fälle, daß bei directer Isomorphie eine Lücke in der Mischungsreihe auftritt, sind bis jetzt allerdings nicht sehr zahlreich beobachtet. Eine Reihe von mehreren isomorphen Salzen mit verschiedenem Grade der Mischbarkeit läßt sich aus den bisherigen Resultaten der Mischungsversuche bei den Alkalisulfaten  $SO_4(NH_4)_2$ ,  $SO_4K_2$ ,  $SO_4Rb_2$ ,  $SO_4Cs_2$  und  $SO_4Tl_2$  zusammenstellen. Die Molekularvolumina dieser Salze sind nach Tutton<sup>3)</sup>

$K_2SO_4$	$Rb_2SO_4$	$Tl_2SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$Cs_2SO_4$
64,9	73,3	74,0	74,0	84,6

Die besten Mischkrystalle liefern Ammoniumsulfat — Rubidiumsulfat. Ebenso bilden  $K_2SO_4$  —  $Tl_2SO_4$ <sup>4)</sup> eine continuierliche Mischungsreihe. Am-

1) Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 1903, 48, 629.

3) Diese Zeitschr. 1907, 48, 113.

4) Stortenbeker, Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1895, 24, 23.

moniumsulfat—Kaliumsulfat bilden zwar eine kontinuierliche Mischungsreihe, aber die Mischkrystalle sind, besonders in dem mittleren Teile der Mischungsreihe, fast durchwegs getrübt. Cäsiumsulfat—Kaliumsulfat mischen sich nur sehr begrenzt. Innerhalb derselben Reihe isomorpher Salze können also die verschiedensten Grade in der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, auftreten. Wichtig erscheint auch hier die Beziehung zur Volumengröße. Die Unterschiede darin sind gering bei den Salzen mit vollkommener Mischbarkeit, größer bei Salzpaaren, bei denen die Mischbarkeit begrenzt ist.

Die Frage nach den Lücken bei direkter Isomorphie kann am besten geprüft werden an solchen Reihen von Körpern, wie sie die obige darstellt, von der mindestens drei Glieder bekannt sind. Solche Reihen sind im vorhergehenden mehrere beschrieben; einzelne Glieder wiesen unbegrenzte Mischbarkeit auf, andere Glieder derselben Reihe mischten sich nur innerhalb geringer Grenzen. Es ist ausdrücklich zu bemerken, daß eine Trübung der Resultate durch Bildung anderer Salze oder schlechter Krystalle hier ausgeschlossen war. Die gefundenen Reihen sind:

1)	$\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mol.-Vol.	445,6	459,3	466,2
2)	$\text{SiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mol.-Vol.	444,9	456,9	463,4
3)	$\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnF}_6\text{Cu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Mol.-Vol.	408,2	417,1	422,9

Die *Si*- und *Sn*-Verbindungen mischen sich immer nur innerhalb enger Grenzen, die *Ti*- und *Sn*-Verbindungen dagegen immer in allen Verhältnissen.

4)	$\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mol.-Vol.	444,3	448,3	444,9
5)	$\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mol.-Vol.	444,3	445,6	444,9

Die *Cu*-Salze mischen sich ebenfalls nur innerhalb bestimmter Grenzen mit den anderen Körpern, die ihrerseits in allen Verhältnissen Mischkrystalle bilden.

Zu diesen Reihen gesellen sich noch einige Salze, bei denen wir wahrscheinlich ebenfalls begrenzte Mischbarkeit annehmen müssen, bei denen aber noch einige Zweifel bestehen, da Lösungen von bestimmter Zusammensetzung andere Krystallarten liefern. Diese Salze sind die *Si*- und *Zr*-, bzw. *Zr*- und *Sn*-Doppelfluoride. Bei  $\text{SnCl}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — $\text{SnF}_6\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist die Mischbarkeit überhaupt nicht nachzuweisen gewesen, diese beiden Salze sind sich zwar krystallographisch ganz ähnlich, aber trotzdem ist ihre Isomorphie nicht über jeden Zweifel erhaben. Von diesen zuletzt genannten Salzen soll also abgesehen werden.

Die Mischversuche in den obigen fünf Salzreihen ergeben deutlich die

Regelmäßigkeit, daß größerer Unterschied im Molekularvolumen der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, ein Hindernis bietet. Die übrigen untersuchten Reihen ergeben kontinuierliche Mischbarkeit; die Molekularvolumina der fraglichen Körper weisen tatsächlich immer weniger große Unterschiede auf. Unterschiede im Molekularvolumen sind nicht allein durch die Größe bedingt, die einzig und allein durch den Quotienten  $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Spec. Gewicht}}$  ausgedrückt wird. Das Volumen, das dem Bereiche eines Moleküls zukommt, stellt polyëdrische Gebilde oder Teilpolyëder vor. Deren Verschiedenheit besteht aber auch in einer Verschiedenheit der Neigung der Flächen und Kantn. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Quotient  $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Spec. Gewicht}}$  bei zwei Körpern sehr ähnlich ist, während die Neigung der Kanten und Flächen des Teilpolyëders sehr verschieden ist. Wie eine Verschiedenheit hierin die Fähigkeit zur Bildung von Mischkrystallen beeinflußt, darüber enthalten zwar meine Versuche keinen directen Beitrag. Bei  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist die Differenz der Molekularvolumina trotz beschränkter Mischbarkeit nicht sehr groß; dagegen äußert sich eine größere krystallographische Verschiedenheit in dem abweichenden optischen Verhalten und im Grundwinkel  $\alpha$ . Es erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß nicht allein die Verschiedenheit der Raumgröße, sondern auch eine Verschiedenheit der Form der Raumteile von Einfluß auf den Grad der isomorphen Mischbarkeit ist. Das Ergebnis meiner Versuche über die Fähigkeit isomorpher Krystalle, Mischkrystalle zu bilden, dürfte also in folgender Weise auszudrücken sein:

Zwei Körper mit directer Isomorphie ihrer Krystalle sind befähigt, eine einheitliche Reihe isomorpher Mischkrystalle zu bilden. Diese Reihe ist jedoch nicht notwendig eine kontinuierliche; es kann in ihrer Mitte ein großer Teil der Mischkrystalle fehlen. Das Fehlen oder Auftreten einer solchen »Lücke« in der Mischungsreihe steht unter sonst gleichbleibenden Bedingungen in Zusammenhang mit der Größe und Form jener kleinsten Raumteile, welche den Bereich eines Moleküls innerhalb des Krystalles ausmachen. Die Größe der Lücke oder der Grad der Mischbarkeit ist abhängig von der Temperatur, nachdem ihre Ursache, die Unterschiede im Molekularvolumen, ebenfalls mit der Temperatur sich ändern.

#### 4. Das Gesetz von Retgers über die Additivität des specifischen Gewichtes von Mischkrystallen.

Nach dem Gesetze von Retgers, das wohl allgemeine Annahme bisher gefunden hat, erscheinen die isomorphen Mischkrystalle als rein mechanische



Gemenge, indem angenommen wird, daß die beiden Componenten mit ihren ursprünglichen Eigenschaften im Mischkrystalle vorhanden sind. Ich habe bereits die Bedenken gegen diese Annahme erörtert. Im vorhergehenden habe ich nun zwei Fälle von Mischungsreihen beschrieben, bei denen die Abweichung der beobachteten Werte des specifischen Gewichtes von den nach der Retgersschen Formel berechneten außerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen. Die beiden Mischungsreihen betreffen die Salze  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{SiF}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Von dem zweiten Salzpaare möge hier abgesehen werden, da die Abweichungen immerhin noch nicht sehr beträchlich sind. Das erstere Salzpaar ergab für das specifische Gewicht der Mischkrystalle:

	Beob.:	Ber. nach Retgers:	Diff.:
1. Absch.	2,404	2,444	+ 0,043
4. Absch.	2,445	2,429	+ 0,014
6. Absch.	2,439	2,480	+ 0,041

Die Abweichung geschieht immer nach derselben Seite. Besonders groß ist aber die Abweichung, wenn die Grenze erreicht ist, bis zu der das Kupfersalz von dem Kobaltsalze aufgenommen wird. Hier betrug die Differenz + 0,044; sie kann nicht durch Fehler in der Beobachtung erklärt werden, wie oben des Näheren auseinandergesetzt wurde. Die Zahlen deuten darauf hin, daß die Übereinstimmung genauer wäre, wenn die Dichte des  $\text{Cu}$ -Salzes geringer wäre. Das Molekularvolumen wäre dann näher und ähnlicher jenem des  $\text{Co}$ -Salzes.

Retgers zieht aus der Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte des specifischen Gewichtes von Mischkrystallen den Schluß, daß die sich mischenden Componenten keine Änderung im Volumen erleiden. Diese Schlußfolgerung ist auf Grund der von Retgers angeführten Beispiele nicht berechtigt. Ich habe gezeigt, daß man bei den Beispielen von Retgers dieselbe Übereinstimmung erhält, wenn man eine gewisse Änderung im Volumen zuläßt, nämlich die, daß die beiden Componenten im Mischkrystalle das gleiche Volumen besitzen. Diese Änderung nachzuweisen gestatten aber die Retgersschen Beispiele deshalb nicht, weil die Unterschiede im Molekularvolumen bei den untersuchten Beispielen zu gering sind. Der Nachweis, daß keine Volumänderung bei der Bildung isomorpher Mischkrystalle stattfindet, kann nur erbracht werden, wenn man die Mischkrystalle von Salzen mit größeren Differenzen im Molekularvolumen untersucht. Volumenänderungen bei Mischkrystallen, die innerhalb der Grenzen der Molekularvolumina der beiden Bestandteile liegen, konnten bei den Beispielen von Retgers nicht mehr nachgewiesen werden, weil sie außerhalb der Fehlergrenze liegen. Aus dem Mangel dieses Nachweises aber den Schluß zu ziehen, daß überhaupt keine Volumenänderung stattfindet, dazu fehlt die Berechtigung.

Das Gesetz von Retgers über die Additivität des spezifischen Gewichtes von Mischkrystallen behält seine Gültigkeit innerhalb der genannten Grenzen, da es keinen großen Unterschied bedingt, wenn man in der Retgerschen Formel  $\alpha$ , auf Grund eines etwas verschiedenen Molekularvolumens berechnet. Es kann also vorläufig nicht als genaues, sondern nur als angenähertes Gesetz gelten, bis der Nachweis erbracht ist, daß auch tatsächlich in den Mischkrystallen beide Componenten mit dem constant bleibenden Molekularvolumen des reinen Zustandes eintreten.

Diese Behauptungen kann man ohne die Untersuchung neuer Mischungsreihen aufstellen, da die neue Berechnung der Retgersschen Beispiele auf Grund etwas veränderter Molekularvolumina, d. h. unter der Annahme eines Ausgleiches ihrer Verschiedenheit im Mischkrystalle schon ihre Richtigkeit ergibt; ich würde es auch nicht wagen, auf Grund des einen oben angeführten Beispieles die Resultate von Retgers als nicht sicher hinzustellen, wenn nicht die Retgersschen Beispiele selbst eine andere Auffassung gestatteten, als Retgers sie hatte.

Nachdem also der Satz von Retgers, daß bei der Bildung von Mischkrystallen weder Contraction noch Dilatation einer Componente stattfindet, nicht bewiesen ist, möchte ich das obige Beispiel zu der Schlußfolgerung benutzen, daß tatsächlich bei der Bildung von Mischkrystallen Volumenänderungen stattfinden. Wie schon erwähnt, fallen die beobachteten Werte der Dichte alle zu niedrig aus gegenüber den berechneten. Nun liegt aber das spezifische Gewicht des reinen Kupfersalzes wirklich zu hoch gegenüber den anderen Salzen, ist es doch sogar höher, wie das des Zinksalzes mit dem höheren Molekulargewichte. Die Folge davon ist ein kleineres Molekularvolumen; würde dieses größer, also näher am Molekularvolumen des Kobaltsalzes, so wäre das spezifische Gewicht kleiner, und ein solcher kleinerer Wert würde auch eine nähere Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Werte ergeben. Deswegen möchte ich aus den Beobachtungen den Schluß ziehen:

In isomorphen Mischkrystallen treten die beiden Componenten nicht mit ihrem Molekularvolumen in reinem Zustande auf, es findet vielmehr bis zu einem gewissen Grade eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Bestandteile statt.

Das Resultat wäre also ein zweifaches: Man hat die Behauptung aufgestellt, das spezifische Gewicht eines Mischkrystalles berechne sich additiv aus dem spezifischen Gewichte der beiden Componenten im unveränderten Zustande und ihrem Mischungsverhältnisse. Diese Behauptung wird durch die Untersuchung des Salzpaares  $\text{SiF}_6\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SiF}_6\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zum mindesten zweifelhaft. Man hat aber auch geschlossen, daß nicht bloß diese Berechnung möglich sei, wobei immer noch gesetzmäßige Änderungen der beiden Componenten denkbar wären, sondern daß auch wirklich die beiden

Componenten unverändert eintreten. Diese letztere Schlußfolgerung erwies sich als nicht bewiesen und ist ihrem Inhalte nach auch höchst unwahrscheinlich.

### 5. Isomorphie der vierwertigen Elemente.

Hierzu gehören die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems. Dann existieren aber noch Beziehungen zu anderen Elementen, welche vierwertig auftreten können.

Was wir über die Isomorphie von Verbindungen solcher Elemente wissen, basiert nur auf der Kenntnis der Krystallform. Mischversuche waren noch nicht angestellt. In manchen Silicaten gelten Titan und Zirkon als Vertreter für Silicium. Die drei Mineralien Rutil, Zirkon und Cassiterit zeigen auch nur entsprechende Krystallform, dagegen herrscht über das chemische Molekül noch keine absolute Sicherheit, nachdem im Zirkon immer 4  $\text{SiO}_2$  auf 4  $\text{ZrO}_2$  trifft.

Die Krystallform der Elemente selbst ist zum Teil nur mangelhaft bekannt, zum Teil, soweit bekannt, verschieden wie bei  $\text{Si}$  und  $\text{Sn}$ .

Die nähere Zusammengehörigkeit der drei Elemente  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sn}$  äußert sich in der Ähnlichkeit der Krystallform der drei genannten Mineralien. Diese nähere Ähnlichkeit fand sich auch bei den obigen Mischungsversuchen wieder. Die  $\text{Ti}$ -,  $\text{Zr}$ - und  $\text{Sn}$ -Verbindungen zeigen größere Ähnlichkeit im Molekularvolumen gegenüber der mehr abseits stehenden entsprechenden  $\text{Si}$ -Verbindung mit dem ziemlich verschiedenen Molekularvolumen, das immer bedeutend kleiner ist und zwar so sehr, daß die Dichte des  $\text{Si}$ -Salzes immer größer ist wie die des entsprechenden  $\text{Ti}$ -Salzes. Als Folge dieser Verschiedenheit im Molekularvolumen ist die Mischbarkeit der  $\text{Ti}$ - und  $\text{Sn}$ -Verbindung immer unbegrenzt und vermutlich gehört dazu auch noch die  $\text{Zr}$ -Verbindung. Dagegen mischt sich die  $\text{Si}$ -Verbindung immer nur beschränkt mit der  $\text{Sn}$ -Verbindung und wahrscheinlich auch mit der  $\text{Ti}$ - und  $\text{Zr}$ -Verbindung.

Wie das Silicium immer constant von den Verbindungen des Titans, Zirkons und Zinns eine gewisse Abweichung zeigt, so existiert eine solche Abweichung, allerdings in erhöhtem Maße, beim Kohlenstoffe gegenüber den vier genannten Elementen. Der Kohlenstoff ist auch seinen chemischen Verbindungen nach ziemlich verschieden von  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sn}$ . Durch die Aufdeckung<sup>1)</sup> zahlreicher organischer Verbindungen der zuletzt genannten Elemente ist allerdings ein gewisser Übergang vorhanden, doch ist über die Krystallform dieser Verbindungen noch wenig bekannt. Eine krystallo-

1) Solche Verbindungen sind im besonderen für  $\text{Si}$  und  $\text{Sn}$  bekannt und es sei nur verwiesen auf W. Dilthey, Ber. d. d. chem. Ges. 1903, 36, 923 (organische Siliciumverbindungen); Pfeiffer, ebenda 1904, 3027 und 37, 349 (Zinnverbindungen); Kipping, Chem. Centr.-Bl. 1904, I. 636; Pope, Proc. Chem. Soc. 16, 42, 416, Chem. Centr.-Bl. 1905, I. 353 (asymmetrische Zinnverbindung).

graphische Ähnlichkeit besteht vielleicht zwischen den Tetrajodiden  $CJ_4$ ,  $SiJ_4$ ,  $SnJ_4$ ; sie krystallisieren kubisch, weswegen die Ähnlichkeit vielleicht nur zufällig sein kann. Wie  $Si$  und  $Sn$  als Elemente nicht isomorph erscheinen, es aber, sogar mit einem gewissen Grade der isomorphen Mischbarkeit, in den Doppelfluoriden werden, so dürfte auch der Kohlenstoff, sobald sich die geeigneten Verbindungen finden, mit den übrigen Elementen der Gruppe isomorph werden, gemäß der größeren chemischen Analogie bei größerem Moleküle.

Aus der vierten Gruppe des periodischen Systems existieren noch Verbindungen von Germanium ( $GeF_6K_2$ ) und Blei, welche wegen der ähnlichen chemischen Zusammensetzung und der ähnlichen Krystallform als isomorph mit Verbindungen der eben genannten Elemente gelten müssen.

Durch die Fluordoppelsalze ist auch noch das Mangan mit der Gruppe verbunden; es ist  $MnF_6K_2$  isomorph mit  $SiF_6K_2$  usw.

Wie das  $Si$  rein krystallographisch immer etwas abseits steht von  $Ti$ ,  $Zr$  und  $Sn$ , so ist auch wiederum das  $Sn$  in chemischer Hinsicht abweichend, indem es auch Doppelchloride bilden kann. Diese Doppelchloride verbinden unsere vierte Gruppe mit den dem Platin analogen Elementen. Wir sahen, daß Platin- und Zinnchlornickel als vollkommen isomorphe Körper ein sehr ähnliches Molekularvolumen besitzen und sich in allen Verhältnissen mischen.

Die Isomorphie der vierwertigen Elemente ist deswegen wichtig, weil sie zeigt, daß Elemente aus den verschiedensten Gruppen des periodischen Systems isomorph sein können. Sie ermöglicht aber zugleich Schlüsse betreffs des Isomorphismus selbst.

Nach ihrem Verhalten hinsichtlich der Isomorphie bilden die vorher genannten Elemente ihrerseits wieder zwei weniger verwandte Gruppen. Zur einen Gruppe gehören  $Si$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Sn$ , zur anderen  $Sn$ ,  $Pt$ . Gemeinsames Glied beider Reihen ist das Zinn. Seine Salze mischen sich in allen Verhältnissen mit den Titansalzen, aber ebenso mit den Platinsalzen. Dagegen existieren schon nicht einmal mehr die entsprechenden Salze von Titan und Platin, geschweige denn, daß isomorphe Mischbarkeit beobachtet wäre. Aber was beim Zinn möglich ist, ist von vornherein beim Titan nicht ausgeschlossen; ebenso verhält es sich mit dem Platin gegenüber dem Zinn. Wir müssen die beiden Elemente Titan und Platin in dieselbe isomorphe Reihe stellen und ihnen theoretisch dieselben krystallographischen Fähigkeiten zuschreiben. Die Unterschiede in einer und derselben Gruppe von Elementen, welche in isomorphen Krystallen auftreten können, sind eben graduelle. Die Abweichung in Hinsicht auf die Isomorphie geht parallel mit der chemischen Verschiedenheit. Bei einer großen Reihe können entferntere Glieder ihre krystallographische Verwandtschaft vielleicht nicht mehr erkennen lassen. Die Möglichkeit zur Bildung isomorpher Krystalle ist aber

auch bei solchen entfernteren Gliedern gegeben. Es sind labile Zustände denkbar mit wechselndem Grade der Beständigkeit, die solch verschiedene Glieder unter günstigen Bedingungen annehmen; so ist die Existenz von  $TiCl_6K_2$  denkbar; ähnlich wie bei isodimorphen Substanzen oft bis zu einem beträchtlichen Grade die fehlende Modification des einen Körpers in Mischkrystallen mit dem anderen stabil wird, ist es auch hier möglich, daß in Mischkrystallen mit  $PtCl_6K_2$  diese Stabilität von  $TiCl_6K_2$  einen gewissen Grad erreicht. Ähnliche Erscheinungen sind ja längst bekannt, z. B.  $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ , das sonst nicht bekannt ist, existiert in Mischkrystallen mit  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . Daß bei  $TiCl_6K_2$  diese Stabilität vielleicht sehr gering ist, erscheint höchst wahrscheinlich. Der Unterschied gegenüber  $PtCl_6K_2$  ist bedeutend, so daß wahrscheinlich auch die Molekularvolumina recht verschieden sein werden. Dieser Unterschied kommt dann als weiteres Hindernis bei der Bildung von Mischkrystallen in Frage, wie sich dies schon bei  $SiF_6Zn \cdot 6H_2O - SnF_6Zn \cdot 6H_2O$  gezeigt hat. Aus unserer Reihe ergibt sich also die Schwierigkeit, alle Glieder einer Gruppe von Elementen, die nach ihrem isomorphen Verhalten zusammengehören, aufzufinden. Die Schwierigkeit des Nachweises der Isomorphie liegt in der graduellen chemischen Verschiedenheit, die sich der Bildung der in einem gewissen labilen Zustande denkbaren Verbindungen hindernd entgegenstellt, und dann in einer großen Verschiedenheit der Molekularvolumina dieser labilen Verbindungen.

### Schlußfolgerungen über Isomorphie.

Diejenigen Resultate der vorliegenden Abhandlungen, die wir möglicherweise verwenden können, um daraus Vorstellungen über die Isomorphie abzuleiten, seien im folgenden kurz zusammengefaßt:

Die Molekularvolumina isomorpher Körper sind im allgemeinen einander sehr ähnlich; doch kann der Unterschied auch größer werden.

Die Volumina der Teilbereiche, welche zu entsprechenden Atomen zweier isomorpher Körper gehören und als deren Summe das Molekularvolumen erscheint, sind auch verschieden für jene Atome, welche beiden Raumgittern gemeinsam sind. Die Volumina der Teilbereiche sind also gewisser Änderungen fähig.

Krystalle mit direkter Isomorphie können eine einheitliche Mischungsreihe mit einer Lücke bilden. Das Auftreten solcher Lücken steht im innigsten Zusammenhange mit der Verschiedenheit der Molekularvolumina.

Daß in isomorphen Mischkrystallen die beiden Componenten in ihrem reinen unveränderten Zustande vorhanden seien, muß als nicht bewiesen gelten; es ist vielmehr höchst wahrscheinlich, daß im Mischkrystalle eine gegenseitige Beeinflussung der Componenten stattfindet unter Hervorrufung bestimmter Änderungen, welche vorwiegend in Änderungen des Molekularvolumens sich äußern müssen.

### Über den krystallisierten Zustand.

**Krystallbegriff.** In den Krystallen treten uns die Stoffe auf einmal mit einer ganz neuen Eigenschaft entgegen. Es ist dies die Fähigkeit einer regelmäßigen Anordnung der Materie, und zwar ist diese Anordnung nur nach ganz bestimmten Gebilden möglich, die alle demselben geometrischen Grundgesetze gehorchen und deswegen aus diesem Grundgesetze abgeleitet werden können. Die Ableitung der möglichen Anordnungen erfolgt rein mathematisch und enthält noch keine Erklärung, welches die Ursache dieser Anordnung ist. Hierzu bedürfen wir noch einer weiteren Annahme. Wir müssen annehmen, daß beim Eintritte in einen Krystall in den Molekülen noch eine ganz bestimmte Kraft auftritt. Lehmann<sup>1)</sup> hat diese Kraft als molekulare Richtkraft bezeichnet. Das Auftreten dieser Kraft in einem Moleküle kann nicht gut als allmählich erfolgend gedacht werden, weswegen auch bei der Bildung und beim Zerfalle eines Krystalles gleichzeitig der Energiegehalt sich sprungweise ändert. Wir müssen also das Molekül im krystallisierten Zustande dem gewöhnlichen Moleküle, wie es rein chemisch im Gaszustande oder gelösten Zustande definiert wird, gegenüberstellen. Zwischen beiden Zuständen ist ein continuierlicher Übergang ebensowenig denkbar wie zwischen zwei Wertigkeitsstufen eines Elementes; es tritt eben eine ganz neue Kraft auf, ganz ähnlich wie wenn z. B. zweiwertiges Mangan in siebenwertiges übergeht. Die Ursache dafür, wie man einen solchen continuierlichen Übergang annehmen konnte, liegt in der üblichen Definition, mit der man auszusagen pflegte, daß in einem Krystalle die Moleküle nach Punktsystemen angeordnet seien, wobei man immer nur an das gewöhnliche chemisch definierte Molekül ohne Berücksichtigung der Ursache einer solchen Anordnung dachte. Wenn diese Ursache nicht in einer ganz bestimmten Kraft anzunehmen wäre, so wäre ja ein continuierlicher Übergang krystallisiert-amorph ganz gut denkbar.

Wir müssen also bei einem und demselben Stoffe verschiedene Zustände annehmen, die nicht allmählich in einander übergehen. Die Erscheinung der Polymorphie ergibt, daß in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen die Anordnung der Materie, die zu einem und demselben Moleküle gehört, nach verschiedenen Punktsystemen erfolgen kann. Das ist nur möglich dadurch, daß die Richtkräfte im Molekül sprungweise andere werden können. Man hat verschiedene krystallisierte Zustände, die nur discontinuirlich in einander übergehen.

Ein chemisches Molekül ist also befähigt, abhängig von Temperatur und Druck neue Kräfte zu äußern. Diese Kräfte bedingen verschiedene Zustände oder Phasen des Moleküles: der krystallisierte Zustand eines Moleküles ist jener Zustand, in welchem die Stoffe molekulare Richtkraft

<sup>1)</sup> Flüssige Krystalle, Leipzig 1904.

besitzen; es sind allgemein mehrere Zustände möglich, die alle dem Zustande ohne molekulare Richtkraft, dem Gas- oder gelösten Zustande gegenüber zu stellen sind.

Krystallisierter Zustand und Krystall sind beim Versuche einer Definition getrennt zu behandeln. Der Krystall ist nur eine Äußerung des krystallisierten Zustandes eines Moleküles. Die Moleküle im krystallisierten Zustande sind befähigt zur Anordnung der Materie nach bestimmten Gesetzen; die resultierenden, diesen Gesetzen folgenden Gebilde nennt man Krystalle. Der krystallisierte Zustand ist bedingt durch die Möglichkeit einer Phasenverschiedenheit eines Moleküles; die möglichen Arten der Krystalle oder der Anordnungen der Moleküle im krystallisierten Zustande lehrt die Theorie der Krystallstructur.

Größe der Moleküle im krystallisierten Zustande. Die Frage nach der Größe der Moleküle in den Krystallen bot nur wenig Angriffspunkte für eine experimentelle Prüfung; unsere atomaren Vorstellungen konnten keine rechte Anwendung mehr finden. Nur Spring<sup>1)</sup> hat zahlreiche Beobachtungen über Reactionen im festen Zustande angestellt und dieselben so gedeutet, daß auch im krystallisierten Zustande ohne Vermittelung des Gaszustandes oder gelösten Zustandes chemische Reactionen möglich seien. Van't Hoff hat dann in der Theorie der festen Lösungen unsere zunächst nur vom Gaszustande abgeleiteten Definitionen auch auf die isomorphen Mischkrystalle zu übertragen gesucht. Diese Übertragung gab dann Anlaß zu experimentellen Versuchen über die Molekulargröße in Krystallen. Muthmann und Kuntze, W. Müller, Weigscheider, Fock, Rothmund, Küster u. a. kommen zur Annahme mehr oder weniger zusammengesetzter Moleküle. Van't Hoff äußert sich zu gunsten einer einfachen Zusammensetzung der Krystallmoleküle, während Nernst die Möglichkeit erörtert, es könne in Mischkrystallen die Molekülgröße eines Bestandteiles mit dessen Concentration sich ändern. Wir haben bereits gesehen und werden noch darauf zurückkommen, daß gewichtige Bedenken bestehen gegen die Anwendung der gewöhnlichen Lösungsgesetze auf die isomorphen Mischungen. Aber auch wenn diese möglich wäre, so wären die obigen Schlußfolgerungen nicht nur nicht bewiesen, sondern sogar höchst unwahrscheinlich. Was zunächst die Anwendung des Verteilungssatzes betrifft, so ist folgendes zu erwähnen. Jedenfalls sind im isomorphen Mischkrystalle nur Moleküle im krystallisierten Zustande vorhanden. Diese sind aber von den Molekülen in der Lösung ihrem Energiegehalte nach wesentlich verschieden. Dieser Energieunterschied kommt im Verteilungssatze nicht zum Ausdruck. Betreffs der Anwendung des Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung auf die Umwandlung eines isomorphen Mischkrystalles

1) Bull. d. la soc. chim. 44, 166, 299.

gilt etwas ähnliches. So lange der gelöste Stoff mit ausfriert, ist die Bestimmung des Molekulargewichtes beeinträchtigt; das Analoge ist bei der Umwandlung eines Mischkrystalles der Fall. Die Schlußfolgerungen über die Molekülgröße in Krystallen müssen alle vorläufig als unsicher gelten und sind wohl hauptsächlich daraus entstanden, daß man den discontinuirlichen Übergang krystallisiert-amorph vergaß.

In der Ermittlung der Molekülgröße in Krystallen glaubte man etwas wesentliches für den krystallisierten Zustand zu finden, meines Erachtens mit Unrecht. Eine Polymerisierung ist ein rein chemischer Vorgang und hat zunächst mit dem Auftreten einer molekularen Richtkraft nichts zu thun; Polymerisierung allein kann auch noch keine Richtkraft hervorrufen, deren Auftreten nur von Temperatur und Druck abhängt. Würde die Polymerisierung vor Auftreten der Richtkräfte erfolgen, dann hätte sie mit dem eigentlichen Krystallisationsvorgange nichts zu thun und wäre in Lösung oder Schmelze zu verfolgen, ähnlich wie die Frage nach der Existenz von Hydraten in wässriger Lösung. Erfolgt sie aber erst bei auftretender Krystallisation, also unter dem Einflusse der Richtkräfte, so wird ihre Ermittlung auf Grund der gewöhnlichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung nur schwer zugänglich sein, da als wesentlich bei der Krystallbildung die molekularen Richtkräfte gelten müssen, während die Polymerisierung immer nur eine Begleiterscheinung bleibt.

Was wir also über die Moleküle in Krystallen schließen können, ist nur das, daß sie mit einer ganz neuen Kraft, der molekularen Richtkraft, ausgestattet sind. Hinsichtlich der Molekülgröße fehlen uns noch Anhaltspunkte. Ebenso können wir schließen, daß der Unterschied gegenüber dem amorphen Zustande in erster Linie durch diese Richtkraft und nicht durch verschiedene Molekülgröße, die ja möglicherweise auch noch unter dem Einflusse der Richtkraft hinzukommen könnte, bedingt ist. Sehr unwahrscheinlich muß eine Auffassung erscheinen, die man hinsichtlich der isomorphen Mischkrystalle geäußert hat. Zur Erklärung der Gleichgewichte bei isomorphen Mischungen hat man die Anwesenheit verschieden stark polymerisierter Moleküle angenommen. Diese verschieden stark polymerisierten Moleküle müßten doch wohl auch jedes einer eigenen Krystallform zukommen. Wir hätten also im Mischkrystalle dann doch wohl ein Gemenge verschiedener Krystallarten, da die verschiedenen Polymerisationsproducte doch auch verschiedene chemische Stoffe darstellen würden. Wie diese zu einem homogenen Mischkrystalle zusammentreten müßten, mit Eigenschaften, die continuirliche Functionen der Eigenschaften der reinen Endglieder sein sollen, ist nur schwer einzusehen.

Als besondere Eigenschaft der mit Richtkraft begabten Moleküle mußte man bisher ihre Fähigkeit bezeichnen, die Materie nach regelmäßigen Punktsystemen anzuordnen. Das Studium der flüssigen Krystalle scheint



unsere Kenntnis der Eigenschaften solcher Moleküle wesentlich erweitern zu sollen.

### Isomorphe Mischkrystalle.

Wir haben oben gesehen, daß vorwiegend drei verschiedene Vorstellungsweisen hinsichtlich der isomorphen Mischkrystalle bestehen. Die eine Auffassung sieht in den isomorphen Mischungen in gewissem Sinne chemische Verbindungen; nach einer zweiten Auffassung soll eine rein mechanische Vorstellung genügen; die dritte Auffassung besteht in der Ausdehnung der Lösungsgesetze auf die isomorphen Mischkrystalle in der Theorie der festen Lösungen.

Die erste chemische Auffassung verdankt ihre Entstehung wohl in erster Linie den früheren Anschauungen über die Krystallmoleküle, wonach in diesen Polymere der chemischen Moleküle zu sehen sind. Wir haben auseinandergesetzt, daß darin nicht das Wesen des krystallisierten Zustandes gesucht werden kann. Gegen die Annahme irgend einer chemischen Bindung der beiden Componenten in einem isomorphen Mischkrystalle sprechen vor allem zwei Gründe. Erstens sind isomorphe Substanzen immer chemisch nahe verwandt und gerade bei verwandten Körpern ist die Fähigkeit einer Bindung gering, und Doppelsalzbildung, die doch eine gewisse Ähnlichkeit mit dieser isomorphen Bindung hätte, ist vorwiegend nur zwischen ganz verschiedenen Molekülen möglich. Zweitens ist doch chemische Bindung und ebenso Doppelsalzbildung immer derart, daß das neue Gebilde in seiner Fähigkeit, Krystalle zu bilden, keine Beziehung zu den beiden Componenten mehr erkennen läßt. Ein dritter Einwand würde sich ergeben, wenn die physikalischen Eigenschaften (Dichte) eines Mischkrystalles streng additiv sich berechnen würden. Eine solche Berechnung wäre nicht möglich bei chemischer Bindung, da diese ja die gesamten physikalischen Eigenschaften discontinuirlich ändern würde.

Gegen die mechanische Auffassung, die in den isomorphen Mischkrystallen einfache Gemenge, etwa entstanden durch regelmäßige Verwachsung, sieht, sprechen die Schmelz- und Löslichkeitsverhältnisse der Mischkrystalle. Zwei Substanzen, welche regelmäßige Verwachsungen eingehen, folgen deswegen immer noch den Gesetzen der Löslichkeit, denen ein Gemenge zweier beliebiger Körper folgt, welche sich gegenseitig nicht beeinflussen. Dasselbe gilt für die Erscheinungen beim Schmelzen eines Gemenges. Die regelmäßige Verwachsung erfolgt im allgemeinen nur aus Lösungen von constanter Zusammensetzung. Daß zwei isomorphe Körper keine constante Lösung liefern, spricht eben ganz deutlich dafür, daß isomorphe Mischkrystalle nicht bloße regelmäßige Verwachsungen sein können, sondern daß eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Componenten stattfindet. Die mechanische Auffassung der Mischkrystalle war dadurch veranlaßt, daß man die Beobachtungen über die Additivität des specifischen

Gewichtes von Mischkrystallen dahin deuten zu können glaubte, daß die beiden Componenten in unverändertem Zustande im Mischkrystalle vorhanden seien. Wir haben aber gesehen, daß eine solche Schlußfolgerung durch die angestellten Versuche noch nicht bewiesen ist. Wären isomorphe Mischkrystalle bloße Verwachsungen, dann könnte Bildung von Mischkrystallen wohl nur aus gesättigten Lösungen von constanter Zusammensetzung erfolgen.

Bei der Übertragung der Lösungsgesetze auf homogene Mischungen im krystallisierten Zustande sind zwei Möglichkeiten vorhanden: der gelöste Stoff kann mit gewöhnlichen Molekülen, wie sie nach unseren atomaren Vorstellungen definiert sind, oder mit Molekülen im krystallisierten Zustande anwesend sein. Bei flüssigen Krystallen sind Andeutungen für beide Fälle vorhanden. Flüssige Krystalle besitzen ein großes Lösungsvermögen für isotrope Flüssigkeiten; ebenso mischen sie sich mit anderen anisotropen Flüssigkeiten. Allerdings fehlen auch hier noch Beobachtungen darüber, daß ein und dieselbe Substanz sowohl im isotropen wie im anisotropen Zustande vorhanden ist. Worin besteht nun der Unterschied, wenn die Moleküle des gelösten Stoffes das eine Mal im isotropen, das andere Mal im anisotropen Zustande in der festen Lösung vorhanden sind? Es ist denkbar, daß in beiden Zuständen die Molekulargröße die gleiche ist. Der osmotische Druck müßte bei Gültigkeit der Lösungsgesetze der gleiche sein, obwohl die Zustände durch ihren Energiegehalt wesentlich verschieden sind. Z. B. müßte bei einer Verteilung zwischen zwei Phasen, feste und flüssige Lösung, das Gleichgewicht in beiden Fällen bei derselben Concentration sich einstellen, mögen nun in der festen Phase Moleküle im isotropen oder anisotropen Zustande gelöst sein. Bei der Anwendung der Lösungsgesetze auf die homogenen Mischungen im festen Zustande verschwindet also der Unterschied zwischen den beiden Phasen isotrop und anisotrop, den wir aber wohl nicht umgehen können.

Man muß also bei Anwendung der Theorie der Lösungen auf den festen Zustand wenigstens unterscheiden in zwei Fälle. Sind im Krystalle die gelösten Moleküle im isotropen Zustande vorhanden, so sind die Lösungsgesetze vermutlich ohne weiteres anzuwenden. Bei einem Gleichgewichte zwischen zwei Phasen sind die Moleküle in beiden im gleichen Zustande vorhanden und es ist denkbar, daß das Gleichgewicht nach dem Verteilungssatze sich einstellt. Der osmotische Druck ist proportional der gelösten Menge. Sind dagegen in Krystallen die gelösten Moleküle im krystallisierten Zustande vorhanden, so sind bei Anwesenheit einer zweiten, etwa flüssigen Phase die gelösten Moleküle in zweierlei Zuständen vorhanden. Eine Verteilung zwischen beiden Phasen ist immer von einer Umwandlung der gelösten Moleküle begleitet. Die Gleichgewichtserscheinungen zwischen den beiden Phasen sind also verdeckt durch die Umwandlungserscheinungen der

beiden Zustände des gelösten Moleküles und die dadurch bedingten Gleichgewichte. In diesem letzteren Falle wird die Anwendung der Theorie der festen Lösungen nur dann fruchtbar sein, wenn man gleichzeitig die Gleichgewichte bei der Umwandlung verfolgen kann.

In den isomorphen Mischkrystallen muß man wohl annehmen, daß auch der als gelöst gedachte Bestandteil mit seinen Molekülen im krystallisierten Zustande vorhanden ist. Nur dadurch kann es erklärt werden, daß die physikalischen Eigenschaften eines solchen Mischkrystalles kontinuierliche Functionen der Eigenschaften der beiden Componenten sind. Ferner macht die folgende Überlegung wahrscheinlich, daß in einem isomorphen Mischkrystalle nur Moleküle im einen Zustande, nämlich im krystallisierten vorhanden sind. Angenommen, es sei in Mischkrystallen Diffusion möglich, dann entsteht durch diese Diffusion aus zwei sich innig berührenden Mischkrystallen von verschiedener Zusammensetzung bei vollkommener Mischbarkeit ein einheitlicher Mischkrystall. Ein Krystall von  $SO_4K_2$  enthalte  $SO_4(NH_4)_2$  im isotropen Zustande isomorph beigemischt. Man bringe den Krystall in innige Berührung mit einem solchen von  $SO_4Rb_2$ . Gegen die isotropen Moleküle  $SO_4(NH_4)_2$  wandern anisotrope von  $SO_4Rb_2$  ein. In dem neuen Mischkrystalle würden jetzt anisotrope Moleküle gelöst sein, wenn nicht im ganzen Systeme eine Energieänderung einträte. Es wären zweierlei isomorphe Mischkrystalle möglich ohne Verschiedenheit, trotzdem in beiden Fällen der Energiegehalt der gelösten Componenten verschieden ist. Bei den versuchten Anwendungen der Lösungsgesetze auf die isomorphen Mischkrystalle hat man aber gerade die Umwandlung isotrop-anisotrop immer unberücksichtigt gelassen und alle Erscheinungen nur im Sinne molekularer Umlagerungen gedeutet, weswegen alle oben angeführten Schlußfolgerungen über Molekülgrößen nicht stichhaltig sein können.

Daß die Lösungsgesetze auch auf Moleküle im krystallisierten Zustande angewandt werden können, erscheint nicht ausgeschlossen. Es ist denkbar, daß ein Molekül im krystallisierten Zustande einen osmotischen Druck ausübt, und es ist auch denkbar, daß ein Molekül in demselben krystallisierten Zustande über zwei Phasen sich verteilen kann. Aber eine Erklärung der isomorphen Mischkrystalle scheint daraus nicht abgeleitet werden zu können. Als wesentlich bei Bildung eines Mischkrystalles muß ebenfalls die Energieänderung angesehen werden, die das chemische Molekül beim Eintritte in den Mischkrystall erleidet. Eine Verschiedenheit zweier Moleküle, die nur im Energiegehalte besteht, kommt durch die Lösungsgesetze nicht zum Ausdruck. Es können also innerhalb der Lösungsgesetze nur Moleküle in demselben Zustande verglichen werden, z. B. isotrope unter einander und vielleicht anisotrope unter einander. Aber eine Vergleichung eines anisotropen mit einem isotropen Moleküle ist durch die Lösungsgesetze noch

nicht möglich und deswegen bringt ihre Anwendung keine Erklärung der isomorphen Mischkrystalle.

Wenn wir die isomorphen Krystalle erklären wollen, so müssen wir wohl von den Eigenschaften des krystallisierten Zustandes ausgehen. Nach den Resultaten unserer Versuche müssen Volumen und Elasticität der Materie im krystallisierten Zustande hierbei eine vorwiegende Rolle spielen. Unterschiede in Molekularvolumen müssen als die Ursache von Hindernissen betrachtet werden, die bei der Bildung eines Mischkrystalles überwunden werden müssen. Die Unterschiede erstrecken sich auf Größe und Form des Molekularvolumens als Ganzes und auch auf Größe und Form der Bereiche, welche den einzelnen Atomen zukommen und nach den obigen Resultaten auch bei isomorphen Krystallen verschieden sein müssen. Die Elasticität ermöglicht eine Überwindung dieser Hindernisse. Daß die Molekularvolumina im krystallisierten Zustande eine große Elasticität besitzen, muß daraus gefolgert werden, daß wir annehmen müssen, daß in zwei isomorphen Krystallen das Atomvolumen eines und desselben Elementes jeweils geringe Verschiedenheit zeigt, die durch Elasticität des betreffenden Elementes gegenüber der Wirkung der zwei verschiedenen Substituenten bedingt ist.

Eine Annahme müssen wir machen, nämlich die, daß im krystallisierten Moleküle die chemische Bindung gegenüber den molekularen Richtkräften zurücktritt. Etwas ähnliches findet sich ja auch bei der elektrolytischen Dissociation. Die Atome des zerfallenen Elektrolyten befinden sich auch in einem solchen Zustande, daß sie nicht mehr wie die gewöhnlichen chemischen Elemente wirken, z. B.  $\text{Na}^+$  nicht mehr wie metallisches Natrium. Ähnlich bedingen in Krystallen die Bindung und Anordnung der Materie vorwiegend die molekularen Richtkräfte. Wir müssen annehmen, daß diese Richtkräfte nicht nur innerhalb eines einzelnen Moleküles, sondern auch zwischen den einzelnen Molekülen oder zwischen den Atomen der einzelnen Moleküle wirken. Nur so ist eine stabile homogene Anordnung nach einem regelmäßigen Punktsysteme möglich. Bei flüssigen Krystallen ist dann vielleicht die letztere, wechselseitige Wirkung zwischen den Atomen verschiedener Moleküle gering.

Wie kommen wir nun auf Grund dieser Grundanschauungen zu einer Auffassung der homogenen isomorphen Mischkrystalle? Einem kleinen Krystalle von  $\text{SO}_4\text{K}_2$  z. B. stehen zum Wachsen zweierlei Moleküle zur Verfügung, die zu einer ganz ähnlichen Anordnung befähigt sind, nur mit geringer Verschiedenheit in den Volumenverhältnissen, z. B. Moleküle von  $\text{SO}_4\text{K}_2$  und  $\text{SO}_4\text{Rb}_2$ . Die Richtkräfte des Kryställchens, welche von den einzelnen Atompunkten ausgehen, können mit entsprechenden Richtkräften, die von den Atomen der zur Verfügung stehenden Moleküle ausgehen und in beiden Molekülen ganz analog sind, zusammentreten. Wir haben ange-

nommen, daß innerhalb eines gewissen kleinen Bereiches alle Atome durch ihre Richtkräfte mit einander in Verbindung stehen. Ein *S*-Atom steht also sowohl unter der Einwirkung von *K*- wie *Rb*-Atomen. Sein Volumen kann infolge seiner Elasticität geringe Änderungen eingehen. Unter der gleichzeitigen Einwirkung der beiden Atome wird deswegen das Volumen des *S*-Atomes einen bestimmten mittleren Wert annehmen. Die zu den Molekülen von  $SO_4K_2$  und  $SO_4Rb_2$  gehörenden Atome erscheinen homogen verteilt über das ganze Volumen des entstehenden Krystalles. Nimmt man die zu einem Molekül, z. B. von  $SO_4K_2$ , gehörenden Atome zusammen, so haben sie jetzt ein etwas verschiedenes Atomvolumen. Ihre Summe, das Molekularvolumen von  $SO_4K_2$ , erscheint deswegen auch etwas geändert gegenüber dem Molekularvolumen im reinen Zustande. Dieselbe Änderung hätte man durch homogenen Druck oder Zug ebenfalls hervorrufen können. Die Moleküle befinden sich also im Mischkrystalle gewissermaßen unter ganz anderen Bedingungen des Druckes. Der sogenannte Binnendruck, welcher gleichmäßig überall im homogenen Mischkrystalle wirkt, etwa verursacht durch Affinität, Cohäsion und krystallisierende Kraft, ist ein mittlerer gegenüber dem Binnendruck der einzelnen Componenten, daher eine Verschiedenheit im Volumen der compressiblen Atome. Dies bedingt ein anderes Verhalten hinsichtlich der Schmelzbarkeit und Löslichkeit. Die Bildung eines homogenen Mischkrystalles ergibt sich aus unseren Betrachtungen als notwendige Folge der Fähigkeit zweier Moleküle, analoge Structuren aufbauen zu können.

Ob vollständige Gleichheit des Molekularvolumens zweier isomorpher Körper im Mischkrystalle eintritt, ist obigen Vorstellungen noch nicht zu entnehmen. Die beiden verschiedenen Substituenten könnten vielleicht noch ihrem Volumen nach verschieden sein. Dann ist natürlich auch das Molekularvolumen verschieden. Bei vollständiger und lückenloser Homogenität erscheint die Annahme eines vollständigen Ausgleiches der Molekularvolumina höchst wahrscheinlich. Zur Erklärung eines isomorphen Mischkrystalles müssen wir aber eine gegenseitige Beeinflussung der Componenten hinsichtlich des Volumens ihrer Elemente und damit ihres Molekularvolumens annehmen; durch die Volumenverhältnisse reiner isomorpher Krystalle ist eine solche Möglichkeit höchst wahrscheinlich gemacht.

Ein isomorpher Mischkrystall ist also ein einheitlicher homogener Krystall, dessen Massenpunkte, analog denen der entsprechenden reinen Krystalle angeordnet, durch homogene Verteilung der Atome der beiden Componenten besetzt werden unter gesetzmäßiger geringer Änderung des Volumens dieser Atome. In einem Mischkrystalle befinden sich also die Elemente der einzelnen Componenten in wechselseitiger Verdünnung.

Es ist nochmals darauf hinzuweisen, daß eine solche Änderung im

Molekularvolumen, wie sie hier angenommen ist, durch die bisherigen Versuche über die Additivität einiger physikalischen Eigenschaften von isomorphen Mischkrystallen durchaus nicht als ausgeschlossen bewiesen ist. Die Annahme dürfte sogar in hohem Grade der Wirklichkeit entsprechen, da sie anscheinend eine recht befriedigende Vorstellung vom Aufbau und vom Verhalten isomorpher Mischkrystalle gibt. So scheint die Annahme einer Konstanz der Molekularvolumina Lücken in einer Mischungsreihe zweier Körper mit directer Isomorphie auszuschließen. Wenn aber eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Componenten stattfindet, so ist ganz gut denkbar, daß eine bestimmte Masse der einen Componenten nur eine bestimmte Masse der anderen Componenten soweit zu beeinflussen vermag, daß noch ein stabiles Gebilde entsteht. Da sich die Beeinflussung auf einen gewissen Ausgleich der Volumina erstreckt, so kann die Größe des Unterschiedes im Volumen der kleinsten Raumteile ein solches Hindernis bilden. Tatsächlich treten Lücken in isomorphen Mischungsreihen immer parallel mit großen Unterschieden im Molekularvolumen auf. Ebenso sind labile Mischkrystalle denkbar, die unter dem Einflusse einer übersättigten Lösung sich bilden können, in der mehr Moleküle zum weiteren Wachs-tume des Krystalles zur Verfügung stehen als das entsprechende Gleichgewicht verlangt. Gehen diese labilen Krystalle in stabile über, so findet innerhalb des Mischkrystalles Ausscheidung einer zweiten Phase statt; der Krystall wird sich trüben; darin ist vielleicht die Ursache der häufigen Trübung von isomorphen Mischkrystallen zu suchen, die dann vielleicht nahe der Grenze der vollkommenen Mischbarkeit stehen.

### Morphotropie und Isomorphie.

Nach den vorhergehenden Auseinandersetzungen stehen die Raumgitter isomorpher Krystalle und jene der zugehörigen isomorphen Mischkrystalle im Verhältnisse homogener Deformationen eines und desselben ideellen Raumgitters zu einander. Sind alle äquivalenten Punkte durch dasselbe Element vertreten, so hat man Krystalle einer der reinen Componenten. Ist ein Teil der äquivalenten Punkte in homogener Verteilung durch den zweiten Substituenten vertreten, so hat man einen isomorphen Mischkrystall. Bei der Substitution von äquivalenten Punkten erleiden auch die Teilbereiche, welche zu den bleibenden Atompunkten gehören, Änderungen, welche in einer Änderung des Volumens dieser Teilbereiche bestehen.

Allgemein muß man einem regelmäßigen Punktsysteme die Fähigkeit zuschreiben, homogene Deformationen einzugehen, wenn an homogen verteilten Punkten eine geringe gleichmäßige Änderung der dort wirkenden Kräfte eintritt. Die Änderung muß natürlich an allen äquivalenten Punkten gleichzeitig erfolgen, weil sonst im allgemeinen die übrigen äquivalenten Punkte fähig sein müßten, eine sehr große Volumenänderung zu erleiden,

um sich dem neuen Systeme noch homogen einfügen zu können. Eine allmähliche homogene Substitution in äquivalenten Punkten ist nur möglich unter Bildung isomorpher Mischkrystalle. Eine solche geringe Änderung kann hervorgerufen werden durch Einführung einer Atomgruppe. Die Wirkung dieser Änderung in den Kräften, die Änderung des ursprünglichen Punktsystemes ist identisch mit der Erscheinung, die unter dem Namen »Morphotropie« bekannt ist. Groth<sup>1)</sup> hat als besonderen Fall dieser Morphotropie die Isomorphie ausgeschieden, bei der die Verschiedenheit der Raumgitter eine geringere ist und Mischbarkeit der beiden Componenten in allen Verhältnissen möglich ist.

Wir haben gesehen, daß die Mischbarkeit vorwiegend mit den Volumenverhältnissen in Zusammenhang zu bringen ist. Auch bei isomorphen Mischkrystallen ist begrenzte Mischbarkeit möglich infolge größerer Unterschiede im Molekularvolumen. Deswegen kann wohl in der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, kein wesentlicher Unterschied der isomorphen Körper gegenüber den morphotropen gesucht werden. Bei den morphotropen Körpern im bisherigen Sinne sind eben die Volumenänderungen größer, was auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß meist Wechsel im Krystallsysteme eintritt. Das allein kann schon die Ursache sein, daß Mischbarkeit nicht mehr nachzuweisen ist. Wir haben Isomorphie und Morphotropie aus demselben Grundprincipe abgeleitet, nämlich aus der Fähigkeit der Krystalle homogene Deformationen einzugehen und gesehen, daß in der Bildung von Mischkrystallen ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden nicht nachgewiesen werden kann. Aus diesem Grunde kann man Isomorphie und Morphotropie nur mehr aus praktischen Gründen aus einander halten und den ersteren specielleren Ausdruck vorwiegend bei weitgehender Mischbarkeit der beiden Componenten anwenden.

Isomorphie, um diesen engeren Begriff beizubehalten, basiert deswegen vorwiegend auf einer Eigenschaft homogener Structuren, nämlich der Eigenschaft, innerhalb geringer Grenzen Deformationen einzugehen. Wann erfolgen solche geringe Deformationen? Offenbar nur bei geringen homogenen Änderungen der Kräfte in der Structur. Solche geringe Änderungen der Kräfte können eintreten, wenn Punkte, die einem bestimmten Elemente entsprechen, durch ein chemisch ähnliches Element ersetzt werden. Weniger nah verwandte Elemente bedingen eine so starke Änderung im Volumen der gleich bleibenden Elemente, daß eine Deformation des ursprünglichen Systems ohne wesentliche Änderung nicht mehr möglich ist; außerdem üben solche entferntere Elemente im allgemeinen wohl auch ganz andere Richtkräfte aus. Es besteht auch bei weniger nah verwandten Elementen eine Möglichkeit, geringe Änderungen in einer homogenen Structur hervor-

---

1) Einleitung in die chemische Krystallographie, Leipzig 1904.

zurufen. Dieser Fall kann dann eintreten, wenn der Structur ein compliciertes chemisches System zugrunde liegt und diese damit selbst complicierter wird. Man kann dann an äquivalenten Punkten weniger verwandte Elemente einführen, ohne daß sie gegenüber der Masse der anderen Elemente des Moleküles eine wesentliche Änderung in der Structur hervorzurufen vermögen. Daraus sind vielleicht die sogenannten massenisomorphen Körper zu erklären und ebenso vielleicht auch die isomorphen Mischungen, wie sie uns in den wichtigsten Mineralgruppen entgegentreten. In den letzteren entsprechen die einzelnen Componenten ja auch immer großen Molekülen, denen allen eine ähnliche Structur zuzuschreiben ist. Sie brauchen in reinem Zustande auch gar nicht unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig zu sein, wie ja ähnlich auch Modificationen in reinem Zustande bei keiner der beiden isomorphen Componenten, sondern nur in Mischkrystallen bekannt sind.

Eine systematische Einreihung von Elementen auf Grund ihrer Fähigkeit, isomorphe Krystalle zu bilden, bringt nach den vorausgehenden Darlegungen nur eine relative Beziehung zum Ausdrucke.

Die Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle sind nach unseren Vorstellungen notwendig continuierliche Functionen der Eigenschaften der reinen Componenten und des Mischungsverhältnisses, indem die gegenseitige Änderung der Volumina der Teilbereiche nur durch das Mischungsverhältnis bedingt ist und nicht etwa durch neue Kräfte. Specifisches Gewicht und optische Eigenschaften berechnen sich mindestens annähernd, vielleicht sogar rein additiv aus den Eigenschaften der reinen Endglieder, da die gegenseitige Änderung im Molekularvolumen annähernd oder vielleicht direct proportional der Zusammensetzung erfolgt. Die Erscheinungen beim Schmelzen und Lösen entsprechen den continuierlich sich ändernden Zustandsbedingungen der beiden Moleküle in den Mischkrystallen, welche in Folge der ganz bestimmten gegenseitigen Beeinflussung der beiden Componenten in einem Systeme als eine Phase auftreten.

---



## XXXI. Auszüge.

**1. J. H. van 't Hoff** (in Berlin): **Untersuchungen über die Bildungs-verhältnisse der oceanischen Salzablagerungen** (Sitz.-Ber. der k. preuß. Akad. der Wissensch. math.-naturw. Kl. 1905).

**XL. J. H. van 't Hoff und L. Lichtenstein:** Existenzgrenze von Tachhydrit (Ebenda 232—235).

Fügt man zu den Lösungen, welche gesättigt sind für Chlornatrium und die Magnesium-Kaliumchloridcombination, Calciumchlorid, bis Calcium im Bodenkörper auftritt, so erhält man eine Anzahl neuer constanter Lösungen. Diese werden für 25° ermittelt, was das Gebiet des Tachhydrit für diese Temperatur zu umgrenzen gestattet. Zu bemerken ist, daß mit einem ganz schmalen Gebiete bei Sättigung an Tachhydrit auch Calciumchloridtetrahydrat als Bodenkörper auftritt. Ferner schließen Tachhydrit und Chlorkalium sich gegenseitig aus, d. h. es entsteht Carnallit und Chlorcalcium. Die neuen constanten Lösungen sind:

Sättigung an Natriumchlorid und	In Mol. auf 1000 Mol. $H_2O$			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$K_2Cl_2$	$Na_2Cl_2$
O. Calciumchlorid	133	—	—	1
a. Magnesiumchlorid, Tachhydrit	90,5	51,5	—	1
b. Kaliumchlorid, Calciumchlorid	146	—	11	1
d. Magnesiumchlorid, Carnallit, Tachhydrit	90,5	51,5	nicht bestimmbar	1
e. Carnallit, Chlorkalium, Calciumchlorid	141,5	5	9,5	1
c. Tachhydrit, Chlorcalcium	121,5	35,5	—	1
f. Tachhydrit, Chlorcalcium, Carnallit	121,5	34,5	2	1

**XLI. J. H. van 't Hoff, G. L. Voermann und W. C. Blasdale:** Die Bildungstemperatur des Kaliumpentacalciumsulfates (Ebenda 305—310).

Kaliumpentasulfat entsteht aus Gyps und Syngenit. Die Umwandlungstemperatur liegt bei jenem Temperaturpunkte, bei dem die beiden Lösungen, gesättigt an Pentasulfat und Gyps einerseits und Pentasulfat und Syngenit andererseits, zusammenfallen. Diese Temperatur ergab sich zunächst angenähert durch Bestimmung der Löslichkeit und genauer mit Hilfe des Differentialtensimeters zu 32°. Der Wert der Löslichkeit ist dabei  $1000H_2O.3,7K_2SO_4$  neben unwesentlichen Gypsmengen. Das Auftreten des Pentasulfates bei Anwesenheit beliebiger anderer Körper läßt sich überblicken, wenn man die Gleichgewichtstension für

die verschiedenen Temperaturen kennt und mit den Tensionen der Lösungen vergleicht. Sie lassen sich berechnen, wenn man die Tension für zwei Umwandlungspunkte ermittelt. Bei  $32^{\circ}$  ist die Tension 0,28 mm, bei  $-2,2^{\circ}$  und Anwesenheit gesättigter Weinsäurelösung 2,87 mm Quecksilber. Die Lösungen, die mit Syngenit und Gyps in Berührung sind, besitzen aber eine bedeutend kleinere Tension. Pentasulfat wäre also überall dort zu erwarten, wo Syngenit und Gyps neben einander vorkommen.

XLII. J. H. van't Hoff: Die Bildung von Glauberit (Ebenda 478—483).

Die Bildungstemperatur von Glauberit aus Glaubersalz und Gyps liegt bei  $29^{\circ}$  nach dilatometrischen Versuchen. Die Umwandlungstemperaturen bei Gegenwart anderer Körper liegen tiefer; ermittelt wurde die untere Grenze durch einen Dilatometerversuch nahe bei  $10^{\circ}$  und Anwesenheit von Chlornatrium, Glaserit, Astrakanit.

XLIII. J. H. van't Hoff und W. C. Blasdale: Der Calciumgehalt der constanten Lösungen bei  $25^{\circ}$  (Ebenda 712—714).

An Stelle der früher gelegentlich mitgeteilten Daten wird in Anbetracht der nicht ganz leichten Calciumbestimmung eine systematisch durchgeführte Versuchsreihe gebracht mit folgenden Resultaten:

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. $H_2O$ in Molekülen					
	$Na_2Cl_2$	$K_2Cl_2$	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$Na_2SO_4$	$CaSO_4$
O. . . . .	55,5	—	—	—	—	0,86
A. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	106	—	—	0,39
B. $KCl$	44,5	19,5	—	—	—	0,94
C. $Na_2SO_4$	51	—	—	—	12,5	0,05
D. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , Carnallit	1	0,5	105	—	—	0,38
E. $KCl$ , Carnallit	2	5,5	70,5	—	—	0,26
F. $KCl$ , Glaserit	44	20	—	—	4,5	0,03
G. $Na_2SO_4$ , Glaserit	44	10,5	—	—	14,5	0,02
H. $Na_2SO_4$ , Astrakanit	46	—	—	16,5	3	0,04
I. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , Astrakanit	26	—	7	34	—	0,00
J. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	67,5	12	—	0,19
K. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , Kieserit	2,5	—	79	9,5	—	0,12
L. Kieserit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	101	5	—	0,25
M. $KCl$ , Glaserit, Schönit	23	14	21,5	14	—	0,08
N. $KCl$ , Schönit, Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	—	0,09
P. $KCl$ , Leonit, Kainit	9,5	9,5	47	14,5	—	0,13
Q. $KCl$ , Carnallit	2,5	6	68	5	—	0,24
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	1	1	85,5	8	—	0,13
S. $Na_2SO_4$ , Glaserit, Astrakanit	42	8	—	16	6	0,06
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	27,5	10,5	16,5	18,5	—	0,08
U. Leonit, Astrakanit, Schönit	22	10,5	23	19	—	0,08
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10,5	7,5	42	19	—	0,1
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9	7,5	45	19,5	—	0,09
X. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3,5	4	66,5	13	—	0,2
Y. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , Kainit, Kieserit	1,5	2	77	10	—	0,21
Z. Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , Kieserit	1	0,5	100	5	—	0,15

XLIV. J. H. van't Hoff und J. d'Ans: Existenzgrenze von Tachhydrit bei  $83^{\circ}$  (Ebenda 913—916).

Das Schema, welches für 25° die Möglichkeiten in der Paragenese unter Einschuß der Calciumverbindungen darstellt, läßt sich durch eine gerade Linie in zwei Teile zerlegen. Links von der Grenzlinie enthält die Lösung mehr  $SO_4$  als Calcium; das Calcium scheidet sich als Sulfat oder Doppelsulfat aus. Rechts davon übertrifft das Calcium die  $SO_4$ -Menge; es tritt also ein Gebiet für Chlorcalcium und Tachhydrit auf; diese Lösungen krystallisieren in einem Endpunkte *Y* unter Bildung von Tachhydrit, Carnallit, Chlorcalcium. Bei 83° handelt es sich für diese Seite um sieben Lösungen mit folgenden Zusammensetzungen (unter Ausschuß der *Ca*-Sulfate):

	Sättigung an Chlornatrium und	In Molekülen auf 1000 Mol. $H_2O$			
		$CaCl_2$	$MgCl_2$	$K_2Cl_2$	$Na_2Cl_2$
J. Chlorcalcium ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ )		239	—	—	0,5
M. Tachhydrit, Chlormagnesium		191	45,5	—	0,5
B. Chlorcalcium, Chlorkalium		249	—	11	0,5
K. Chlorcalcium, Tachhydrit		239	—	—	0,5
D. Tachhydrit, Chlormagnesium, Carnallit		144	45,5	—	0,5
E. Chlorcalcium, Chlorkalium, Carnallit		216	27	10,5	0,5
Y. Chlorcalcium, Tachhydrit, Carnallit		239	—	—	0,5

XLV. J. H. van't Hoff und W. C. Blasdale: Das Auftreten von Tinkal und oktaëdrischem<sup>1)</sup> Borax (Ebenda 1086—1090).

Von Boraten kommen in Frage jene von *K*, *Na*, *Ca* und *Mg* und deren Combinationen. Kaliumborat fällt weg infolge der gleichzeitigen Mitwesenheit von Chlornatrium; es findet damit bei 25° und bei 83° Umsetzung in *Na*-Borat und *KCl* statt. Dehnt man das oben genannte Schema für 25° auf die Lösungen mit Borsäure aus, so gibt es wieder eine Linie, unterhalb welcher die Lösungen mehr Borsäure als Magnesium enthalten. Oberhalb dieser Linie liegt also das Gebiet der Magnesiumborate, welche, weil schwer löslich, die früheren Bestimmungen unberührt lassen. Die *Ca*-Borate bilden sich nur aus *Ca*-reichen Lösungen; ihr Gebiet liegt also unterhalb der Linie und rechts von der in der Abhandlung über Tachhydrit oben genannten Grenzlinie. Bei höheren Temperaturen tritt an Stelle des gewöhnlichen Borax das Natriumboratpentahydrat (sogenannter oktaëdrischer Borax). Der Umwandlungspunkt liegt nach einer dilatometrischen Bestimmung bei 60°, bei Anwesenheit von  $ClNa$  bei 39°. Die tiefste Bildungstemperatur, bei Anwesenheit von Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit, liegt bei 35,5°. Bei Borax erleidet die Umwandlung starke Verzögerung.

Die fraglichen Lösungen mit Sättigung, nur wenige an der Zahl, sind:

für 25°

	Sättigung an Borax, Chlornatrium und	In Molekülen auf 1000 Mol. $H_2O$			
		$Na_2Cl_2$	$K_2Cl_2$	$Na_2SO_4$	$Na_2B_4O_7$
O. . . . .		54	—	—	1,01
B. Chlorkalium		45,4	19,6	—	1,39
C. Natriumsulfat		49,7	—	12,5	1,07
F. Chlorkalium und Glaserit		44,8	18,4	4,5	1,46
G. Natriumsulfat und Glaserit		43,5	9,2	14,6	1,18

<sup>1)</sup> Richtiger »rhomboëdrischer Borax«! Bekanntlich krystallisiert der sogenannte »oktaëdrische Borax« trigonal.

für 83°

Sättigung an Pentahydrat,  
Chlornatrium und

O. . . . .	50,5	—	—	8,9
B. Chlorkalium	33,4	39,5	—	19,4
C. Natriumsulfat	52	—	8,8	10,4
F. Chlorkalium und Glaserit	29,4	40,5	4,6	19,7
G. Natriumsulfat und Glaserit	30,7	20,9	10,9	13,5

Borax kann hiernach, unabhängig von der Temperatur, begleitet sein von Chlornatrium, Chlorkalium, Natriumsulfat und Glaserit; die Bildung von Pentahydrat in den Lagunen Oberitaliens weist auf eine oberhalb 35,5° liegende Temperatur.

Ref.: B. Goßner.

**2. H. Moissan** († in Paris): **Neue Untersuchungen über die künstliche Bildung des Diamanten** (Ann. chim. phys. 1905, (8) 5, 174—208).

Der Meteorit von Cañon Diablo. Eine erneute eingehendere Untersuchung der Structur und chemischen Zusammensetzung dieses Meteoriten war dem Verf. ermöglicht dadurch, daß ihm ein großes Stück davon zur Verfügung stand. Es war von kastanienbrauner Farbe und hatte eine unregelmäßig gepreßte und stellenweise ausgehöhlte Oberfläche. Beim Durchschneiden mit einer Stahlsäge stieß man auf einzelne Partien mit größerem Widerstande. Die angeschnittene Fläche (626 qcm groß) erschien zum größeren Teil homogen und besaß Farbe und Glanz des Eisens. Eingelagert fanden sich einzelne Flecken oder Knoten von elliptischer Gestalt und dunkelgrauer bis schwarzer Farbe. Sie standen unter sich teilweise in Verbindung durch unregelmäßige schwarze Linien oder Risse, einige waren auch noch vom Metall durch eine Schicht einer schwarzen Substanz getrennt, in welche bisweilen Haufen metallisch glänzender Krystalle eingelagert waren. Bei der Einwirkung von Salzsäure entstanden auf der Schlifffläche zwei Systeme paralleler Linien, welche senkrecht zu einander sind. Der entweichende Wasserstoff roch unangenehm; es konnten Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff nachgewiesen werden.

Bei der Analyse ergab der anscheinend homogene metallische Teil, vorwiegend eine Legierung von Nickel und Eisen, schwankende Zusammensetzung: 94,03—96,34 Fe und 1,66—3,64 Ni. Eine Probe vom spec. Gew. 7,703 ergab 95,37 Fe, 3,95 Ni, Spuren von Co, 0,26 unlösliche Bestandteile, 0,44 P, Spuren von Si und S; der Gehalt an Kohlenstoff wurde nicht bestimmt.

Die dunklere Substanz der Knoten lieferte: 66,95—67,54 Fe, 1,77—1,93 Ni, Spuren Co, 19,91—22,15 S, 2,30—2,37 P, sehr wenig Si, Spuren Mg, 1,96 C. Ein unlöslicher Teil enthielt Si, amorphe Kohle und Graphit.

Ein Block von 83 kg lieferte beim Behandeln mit Salzsäure 800 g unlöslichen Rückstand. Es konnten darin nadelförmige und würfelfartige Krystalle getrennt werden. Die Analyse ergab für die Nadeln: 25,95—26,97 P, 72,15—74,63 Fe, Spuren von Ni und Co, für die Würfel: 26,46 P und 72,45 Fe, es entspricht dies einer Verbindung  $P_2Fe_3$ . Siliciumcarbid (Moissanit) konnte in hexagonalen Krystallen nachgewiesen werden. Auch Kohlenstoff wurde im Rückstande nach der Behandlung mit Königswasser isoliert und zwar auf Grund der Beobachtung einzelner physikalischer Eigenschaften oder chemischer Reactionen als amorphe Kohle, als Graphit, als schwarzer Diamant in geringer Menge und

kleinen Körnern und als durchsichtiger Diamant in mikroskopischen Körnchen mit starker Doppelbrechung (einaxig-positiv). Der Diamant findet sich, umgeben von amorpher Kohle, auf den Spalten, welche die Verbindungslinien zwischen den einzelnen Knoten bilden; letztere enthalten ihrerseits wieder  $Si$ ,  $P$  und  $S$  angereichert. In den metallischen Teil ist in geringer Menge Eisensulfid und Eisen-carbid unregelmäßig eingelagert, während ein Gemenge von Troilit, Eisenphosphid und -carbid die Knoten bildet.

**Darstellung des Diamanten.** Das Auftreten von Diamanten in den Meteoriten und die Art ihrer Einlagerung und Verteilung innerhalb der Structur gaben die Veranlassung zu weiteren Versuchen über die künstliche Bildung von Diamanten unter Verwendung von Zusätzen zum Lösungsmittel (geschmolzenes Eisen), aus dem die Krystallisation erfolgen soll. Daß der Druck in der Schmelze vorwiegend die Bildung von Graphit, bezw. Diamant beeinflusst, konnte neuerdings nachgewiesen werden; konnten die im Eisen gelösten Gase rasch entweichen, so sind die Wände der entstehenden Bläschen nach dem Erstarren mit Graphit ausgekleidet. Bedingt eine Kruste auf der Schmelze, die sich in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Erstarrens bildet, im Inneren stärkeren Druck, so entsteht Diamant. Unter ähnlichen Bedingungen, d. h. bei raschem Abkühlen, erhöht ein geringer Zusatz von Eisensulfid, das sich im geschmolzenen Eisen löst, die Ausbeute an Diamant; es entstehen dabei vorwiegend Körner (Durchmesser 0,1—0,4 mm) und oktaëdrische Krystalle (0,2 mm Durchmesser). Zusatz von Siliciumcarbid ändert an der Ausbeute wenig; der entstehende Diamant ist vorwiegend würfelförmlich (Krystalle bis 0,7 mm lang). Bei Zusatz von Eisenphosphid entsteht weniger Diamant als aus einer reinen Eisenschmelze; eine Legierung von Eisen und Nickel verhält sich ganz ähnlich wie reines Eisen.

Die entstandenen Diamanten zeigten immer schwache, aber deutliche Doppelbrechung.

Ref.: B. Goßner.

**8. M. Blondel (in Paris): Krystallform der Sesquioxypyplatinschwefelsäure und des sesquioxypyplatinschwefelsauren Natriums** (Ann. chim. phys. 1905, (8) 6, 113 und 121).

Sesquioxypyplatinschwefelsäure  $Pt_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot SO_4H_2 + 11,5H_2O$  (S. 113).

Entsteht bei der Reduction von Platinisulfat, in Schwefelsäure gelöst, durch eine 10%ige Lösung von Oxalsäure. Krystalle aus wässriger Lösung, möglichst bei tiefen Temperaturen.

Triklin.

$$a : b : c = 1,6236 : 1 : 0,5492.$$

$$\alpha = 90^\circ 29', \quad \beta = 101^\circ 53', \quad \gamma = 88^\circ 55'.$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ; schöne nach der Axe  $c$  verlängerte Prismen, deren Flächen jedoch stark gekrümmt sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : b = (100) : (010)$	$= 91^\circ 0'$	$90^\circ 40'$
$b : c = (010) : (001)$	$89^\circ 40'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$78^\circ 8'$	—
$b : m = (010) : (110)$	—	$*32^\circ 28'$
$b : \mu = (010) : (1\bar{1}0)$	—	$*31^\circ 54'$
$b : o = (010) : (111)$	$64^\circ 21'$	$64^\circ 40'$
$b : \omega = (010) : (11\bar{1})$	$61^\circ 57'$	$62^\circ 20'$

	Berechnet:	Beobachtet
$c : m = (001) : (110) =$	—	*83° 26'
$c : \omega = (001) : (111) =$	34° 2'	33 20
$m : o = (110) : (111) =$	—	*53 6
$\mu : o = (\bar{1}10) : (111) =$	—	*82 12

Spaltbarkeit vollkommen nach  $b\{010\}$ . Farbe rot, ganz ähnlich der des Kaliumbichromates.

Sesquioxypyplatinschwefelsaures Natrium  $Pt_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot SO_4Na_2 + 8H_2O$  (S. 122).

Krystalle aus wässriger Lösung durch langsames Verdunsten.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1127 : 1 : 0,6898$ ;  $\beta = 94^\circ 31'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{10\bar{1}\}$ ; Krystalle prismatisch verlängert nach der Axe  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*84° 4'
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	69° 2'	69 0
$q : m = (011) : (110) =$	—	*62 20
$q : m = (011) : (\bar{1}10) =$	—	*67 50
$q : r = (011) : (101) =$	44 46	45 11

Ref.: B. Goßner.

4. G. Wyrouboff (in Paris): Krystallform von *cis*-Orthocyclohexandiol und *trans*-Orthocyclohexandiol (aus L. Brunel, *Derivate des Cyclohexan*. Ann. chim. phys. 1905, (8) 6, 247 und 283).

*cis*-Orthocyclohexandiol  $OH.C_6H_{10}.OH$  (S. 247).

Schmelzp.  $104^\circ$ . Dargestellt von Brunel durch Verseifen des Jodhydrins oder eines Esters des *cis*-o-Cyclohexandiols.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,9424 : 1 : 1,1370$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{221\}$ ,  $q\{011\}$ ; dünntafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	71° 56'	71° 50'
$x : x = (221) : (2\bar{2}1) =$	82 6	—
$c : q = (001) : (011) =$	—	*48 40
$c : o = (001) : (111) =$	—	*58 54
$c : x = (001) : (221) =$	73 13	—
$o : q = (111) : (011) =$	38 33	38 30
$x : x = (221) : (2\bar{2}1) =$	88 40	—

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Doppelbrechung schwach, positiv. Optische Axenebene ist  $b\{010\}$ ; erste Mittellinie die Axe  $c$ . Dispersion schwach;  $\rho > v$ .  $2E = 53^\circ 10'$ .

*trans*-Orthocyclohexandiol (S. 283).

Schmelzp.  $99^\circ$ — $100^\circ$ . Dargestellt von Brunel.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,8868 : 1 : 1,1393$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $x\{221\}$ ; dünntafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 70^{\circ} 0'$	$69^{\circ} 58'$
$x : x = (221) : (\bar{2}\bar{2}\bar{1})$	—	$*79 \quad 8$
$c : o = (001) : (111)$	$59 \quad 47$	$59 \quad 40$
$c : x = (001) : (221)$	—	$*73 \quad 46$

Doppelbrechung schwach, negativ. Ebene der optischen Axen ist  $a\{100\}$ , erste Mittellinie die Axe  $b$ . Dispersion schwach;  $\rho < \nu$ .  $2H_o = 120^{\circ} 10'$ .

Ref.: B. Goßner.

**5. M. Trautz** (in Freiburg i. B.): **Studien über Chemiluminescenz** (Zeitschr. f. physik. Chemie 1905, 58, 1—111).

Die Abhandlung befaßt sich mit allen jenen Erscheinungen, welche als Krystallo-, Tribo- und Chemiluminescenz bezeichnet werden. Im folgenden sollen nur die Resultate hinsichtlich der beiden ersteren berichtet werden, während im allgemeinen nur die ausführliche Zusammenstellung der Literatur hervorzuheben ist.

Die Erscheinung der Krystalloluminescenz wird an einer großen Anzahl von Stoffen nachgewiesen, beim Krystallisieren aus Schmelzen oder Lösungen. Die Schmelzen wurden im Dunkeln auf dem Sandbade erwärmt und mehr oder minder langsam abgekühlt. Die Krystallisation aus Lösung erfolgte durch langsames Abkühlen in Bechergläsern. Wachsende Abkühlungsgeschwindigkeit scheint die Helligkeit und Häufigkeit der Funken zu steigern. Damit hängt auch zusammen die verschiedene Wirkung von Zusätzen. Das Leuchten tritt oft von selbst, oft erst beim Umrühren und Stochern ein. Die Erscheinung der Krystalloluminescenz wird auf Triboluminescenz zurückgeführt und ist verursacht durch Zusammenstoßen oder gegenseitiges Reiben wachsender Krystalle oder durch Zerspringen von Krystallen.

Auf Triboluminescenz wurden ebenfalls die Krystalle zahlreicher Stoffe aus den verschiedensten Klassen geprüft. Die Substanz wurde zwischen Hornspateln zerdrückt, da Glas und insbesondere Porzellan starke Triboluminescenz zeigt. Besonders von organischen Krystallen erwies sich ein großer Prozentsatz triboluminescent. Es wurde hierbei insbesondere auch auf Fälle hingewiesen, bei welchen nicht Modificationsänderung oder Hemimorphie und Hemiedrie zugrunde liegen kann, wonach die hierauf gegründeten Erklärungsversuche unzureichend sind. Auch Chemiluminescenz ist eine sehr verbreitete Erscheinung.

Die Farbe der Krystalloluminescenz ist ein blendendes Violett oder grünlich-weiß. Die Farbe der Chemiluminescenz ist meist grünlich, kann aber auch braun oder rötlich sein. Tiefblaugrün ist das Leuchten von Amarın in Chlorwasser. Das Spectrum ist bei beiden Erscheinungen continuierlich. Die meisten der beobachteten Erscheinungen wirken erregend auf den Calciumsulfidschirm, dagegen keine einzige auf den Baryumplatincyanschirm oder auf das Elektroskop.

Ref.: B. Goßner.

**6. N. Slatowratsky und G. Tammann** (in Göttingen): **Erweichen Krystalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes?** (Ebenda 58, 341—348).

Tammann hat früher gezeigt, daß die Plasticität krystallisierter Stoffe mit steigender Temperatur und steigendem Drucke stark wächst. Ein abnorm

starkes Ansteigen in der Nähe der Schmelzcurve würde die Ansicht stützen, daß krystallisierte Stoffe bei ihrem Schmelzpunkte erweichen. Zu diesem Zwecke wurde die Ausflußgeschwindigkeit mehrerer krystallisierter Stoffe bei verschiedenen Temperaturen, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes verglichen. Es wurde für einen bestimmten Druck die Senkung eines Stiftes innerhalb eines Glasrohres mit eingeschmolzener und erstarrter Substanz gemessen. Zwischen Glasrohr und Stift blieb ein engwandiger ringförmiger Raum, durch den die Substanz entweichen konnte. Die Senkung berechnet sich aus entweichender Substanz + Zusammenpressung der eingeschmolzenen Luftblasen.

Die Frage wurde nicht endgültig entschieden. Die Werte der Senkungen, zuerst gemessen bei steigender Temperatur, sind größer als die, welche nachher bei fallender Temperatur gemessen wurden. In der Nähe des Schmelzpunktes der untersuchten Körper ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ , gelber Phosphor, Naphtalin, Eis) steigen die Werte der Senkungen sehr rasch mit steigender Temperatur. Mit Annäherung an den Schmelzpunkt, wo die Luftblasen immer mehr verschwinden, entspricht der Wert der Senkung direct der entweichenden Substanz. Die Werte sind aber anscheinend stark abhängig von der Anwesenheit von Beimengungen. Versuche mit Naphtalin, nahe dem Schmelzpunkte, geben beim Pressen zunächst immer eine kleine Menge Flüssigkeit; nach wiederholter Pressung und Entfernung der Flüssigkeit nahmen die Werte der Senkung ab. Das Temperaturintervall, in dem man den Krystallen eine Erweichung zuschreiben könnte, verkleinert sich also mit zunehmender Homogenität.

Ref.: B. Goßner.

7. M. Kaech und F. Möschlin (in Basel): Krystallform des Cinnamalkamphers  $\text{C}_8\text{H}_{14}$   $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{C}=\text{CH}.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  (Ber. d. d. chem. Ges. 1905, 88, 113).

Schmelzpunkt  $88^\circ$ — $89^\circ$ .

Rhombisch-bisphenoidisch.  $a : b : c = 0,8486 : 1 : 1,8632$ .

Beobachtete Formen: Vorherrschend  $m\{110\}$ ,  $o'\{1\bar{1}1\}$ ,  $o\{111\}$ ; untergeordnet  $b\{010\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$ . An kleineren Krystallen fehlt  $o$ , welches auch an größeren Krystallen immer gegenüber  $o'$  zurücktritt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*80^\circ 38'$
$b : q = (010) : (011) =$	$28^\circ 13'$	$28 \ 14 \ 1)$
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1) =$	$75 \ 21$	$75 \ 21$
$m : o = (110) : (111) =$	—	$*19 \ 9$
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1) =$	$87 \ 51$	$87 \ 52$

Deutliche Spaltbarkeit nicht beobachtet. Von bernsteingelber Farbe. Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ ;  $a$  erste Mittellinie, positiv; Dispersion sehr stark  $\nu > \rho$ ;  $2E = \text{ca. } 28^\circ$ , als mittlerer Wert gemessen in weißem Lichte mit Schwarzmanscher Axenwinkelskala.

Ref.: B. Goßner.

8. A. Fock (in Berlin): Krystallographische Untersuchung von Doppelsalzen (Ebenda 1554 ff.).

1) Die Winkeltabelle im Original enthält ohne Zweifel Irrtümer. Die Winkel stimmen nur in der hier angegebenen Zusammenstellung zum Axenverhältnisse und den gewählten Indices.

D. Ref.



Cadmium-monokalium-bromid-monohydrat  $CdBr_2 \cdot KBr \cdot H_2O$  (S. 1554).

Dargestellt von E. Rimbach aus Cadmiumbromid und Kaliumbromid in molekularen Mengen aus wässriger Lösung.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,4592 : 1 : ?$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ . Prismatische Krystalle ohne meßbare Endflächen.

$$\begin{array}{l} \text{Beobachtet:} \\ m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = *49^\circ 20' \end{array}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Axen ist  $\{001\}$ ;  $b$  erste Mittellinie.  $2E = 100^\circ$  (geschätzt). Dispersion nicht merklich.

Cadmium-tetraammonium-bromid  $CdBr_2 \cdot 4NH_4Br$  (S. 1559).

Ditrigonal-skalenoëdrisch.  $a : c = 1 : 0,6269$ .

Beobachtete Formen:  $r\{100\}$ , untergeordnet  $n\{10\bar{1}\}$ ; dicktafelig nach einer Rhomboëderfläche.

$$\begin{array}{l} \text{Beobachtet:} \\ r : r = (100) : (010) = *61^\circ 2' \end{array}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Doppelbrechung sehr schwach.

Cadmium-tetrarubidium-bromid  $CdBr_2 \cdot 4RbBr$  (S. 1561).

Dargestellt von E. Rimbach aus Lösungen des Gemisches beider Componenten im Verhältnisse 1 : 4 oder mit Überschuß an Rubidiumbromid.

Ditrigonal-skalenoëdrisch.  $a : c = 0,6231$ .

Beobachtete Formen:  $r\{100\}$ ,  $n\{10\bar{1}\}$ . Die Krystalle sind teils dicktafelig nach einer Rhomboëderfläche, teils mehr von prismatischem Habitus.

$$\begin{array}{l} \text{Beobachtet:} \\ r : r = (100) : (010) = *60^\circ 46' \end{array}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Doppelbrechung außerordentlich schwach.

Ref.: B. Goßner.

9. A. Osann (in Freiburg i. Br.): Über die Krystallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C.)  $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa \cdot 2H_2O$  (Ber. d. d. chem. Ges. 1905, 38, 2290—2291).

Krystalle aus einer bei  $60^\circ$ — $70^\circ$  gesättigten wässrigen Lösung.

Rhombisch-bipyramidal.  $a : b : c = 0,8424 : 1 : 0,6783$ .

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $x\{221\}$ ,  $y\{231\}$ . Mehr oder minder tafelig nach  $b$  oder  $c$ . Die Substanz bildet außerordentlich große, aber stark hygroskopische Krystalle.

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : q = (010) : (011) =$	—	$*55^\circ 51'$
$b : m = (010) : (110) =$	—	$*49^\circ 54'$
$b : x = (010) : (221) =$	$54^\circ 25'$	$54^\circ 19'$
$b : y = (010) : (231) =$	$42^\circ 59'$	$43^\circ 0'$
$m : q = (110) : (011) =$	$68^\circ 48'$	$68^\circ 38'$
$m : x = (110) : (221) =$	$25^\circ 24'$	$25^\circ 26'$
$q : y = (011) : (231) =$	$44^\circ 55'$	$45^\circ 1'$

Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Die Ätzfiguren, mit Wasser erhalten, bilden auf {010} scharfe, große Vertiefungen von rhombischem Umriß mit den Diagonalen parallel den Kanten [010 : 110] und [010 : 011], begrenzt von vier symmetrisch einfallenden Flächen; auf {001} sind die Ätzfiguren weniger deutlich; sie besitzen sehr spitz rautenförmigen Umriß mit der längeren Diagonale parallel der Kante [001 : 011].

Ebene der optischen Axen {001}; durch (010) ist eine positive Bisetrix mit großem Axenwinkel, wahrscheinlich die stumpfe, sichtbar. Doppelbrechung sehr stark.

Ref.: B. Goßner.

**10. O. C. Farrington** (in Chicago): **Krystallform von bis-Acetolmethylalkoholat**  $(CH_3).C.(OCH_3).CH_2.OCH_2-C.(CH_3).(OCH_3)$  (Ann. d. Chemie 1904, 385, 258).  
 $\text{—————}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$

Schmelzp. 127°. Dargestellt von J. U. Nef durch Behandeln einer kalten methylalkoholischen Lösung von Acetol mit einem Tropfen Ameisensäure, Essigsäure oder einer Spur methylalkoholischer Salzsäure. Wasserhelle Krystalle aus Wasser, Benzol, Äther und besonders Methylalkohol.

Monoklin.  $a : b : c = 1,7725 : 1 : 2,0087$ ;  $\beta = 95^\circ 47'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ , oft auch  $o\{111\}$ ; tafelig nach  $c$ . Zwillingsbildung nach  $c$  nicht sicher festgestellt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : c = (100) : (001) =$	—	*84° 13'
$a : o = (100) : (111)$	—	*61 4
$a : \omega = (100) : (11\bar{1})$	65° 6'	64 52
$c : o = (001) : (111)$	—	*64 6
$c : \omega = (001) : (11\bar{1})$	68 55	69 0
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (11\bar{1})$	71 12	71 40

Bruch muschelig. Ebene der optischen Axen senkrecht  $b\{010\}$ ;  $\varrho > v$ . Mittlerer Brechungsindex 1,55.

Ref.: B. Goßner.

**11. K. Busz** (in Münster i. W.): **Krystallform des Lepranthins**  $C_{25}H_{40}O_{10}$  (Ebenda 336, 48).

Dargestellt von W. Zopf aus der Flechte Leprantha impolita. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 183°.

Monoklin-sphenoidisch.

$a : b : c = 2,4017 : 1 : 0,9273$ ;  $\beta = 93^\circ 2'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $m'\{1\bar{1}0\}$ , tafelig nach  $a$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$b : q = (010) : (011) =$	—	*47° 12'
$b : m = (010) : (110)$	—	*22 38
$a : q = (100) : (011)$	—	*87 49
$a : \varrho = (100) : (10\bar{1})$	71° 33'	71 18
$a : r = (100) : (101)$	66 12	66 13
$r : q = (101) : (011)$	46 41	46 57

Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ ; durch  $\{100\}$  am Rande des Gesichtsfeldes eine Axe zu sehen. Mittlerer Brechungsindex für *Na*-Licht 1,503.

Ref.: B. Goßner.

**12. E. Erlenmeyer und F. Stoop** (in Straßburg): **Krystallform des Serins**  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}\cdot\text{NH}_2-\text{COOH}$  (Ann. d. Chemie 1904, 337, 257).

Dargestellt aus Hippursäureester durch Überführen in Formylhippursäureester, Reduction desselben zu Benzoylserinester und darauf folgende Spaltung mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Monoklin.  $a:b:c = 1,1410:1:0,5235$ ;  $\beta = 100^\circ 44'$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ , tafelig nach  $a$ . Haushofer hat mit natürlichem Serin zum Teil etwas abweichende Winkelwerte erhalten; Verff. halten ihr Axenverhältnis für das richtigere, da Haushofers Formen  $\{67\bar{7}\}$  und  $\{370\}$  hiernach die einfacheren Zeichen von  $\omega$  und  $n$  erhalten.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	$*48^\circ 16'$
$a:n = (100):(120)$	$65^\circ 58'$	$66 \quad 10$
$a:q = (100):(011)$	—	$*80 \quad 28$
$a:\omega = (100):(11\bar{1})$	$76 \quad 11$	$75 \quad 41$
$b:q = (010):(011)$	—	$*62 \quad 47$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{100\}$ . Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ ; auf  $\{100\}$  ist eine Axe fast senkrecht.

Ref.: B. Goßner.

**13. S. L. Penfield** (†) und **F. H. Heath** (in New Haven): **Krystallform von Berylliumoxalat-Trihydrat**  $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Journ. Am. Chem. Soc. 1906, 28, 559—560).

C. L. Parsons und W. O. Robinson erhielten Krystalle aus einer Lösung, welche bei der genauen Neutralisation einer schwach sauren Lösung von Berylliumoxalat durch basisches Berylliumcarbonat entsteht.

Rhombisch.  $a:b:c = 0,853:1:1,645$ .

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ; untergeordnet und bisweilen fehlend  $r\{101\}$ ; Krystalle dick- bis flachtafelig nach  $c$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	—	$*74^\circ 16'$
$o:o = (111):(\bar{1}11)$	—	$*90 \quad 6$
$c:o = (001):(111)$	$68^\circ 20'$	$68 \quad 30$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen  $\{010\}$ ; durch  $\{001\}$  gesehen liegen die Axen außerhalb des Gesichtsfeldes.

Ref.: B. Goßner.

**14. H. C. McNeil** (in Washington): **Die Constitution gewisser natürlicher Silicate** (Ebenda 590—602).

Die Versuche, welche Verf. anstellt, um einen Einblick in die Constitution einiger Silicate zu gewinnen, sind zweierlei Art. Ein Teil der Silicate (Talk,

Kaolin, Halloysit, Pyrophyllit) wurde zum Teil vor, zum Teil nach dem Glühen mit einer Lösung von Natriumcarbonat (100 ccm  $H_2O$  + 25 g Natriumcarbonat) oder mit Salzsäure (25 ccm concentrirte  $HCl$  + 5 ccm  $H_2O$ ) oder abwechselungsweise mit beiden in der Wärme behandelt; der Grad der Zersetzung wurde vorwiegend an dem in Lösung gegangenen Anteile verfolgt.

Talk gab nach starkem Glühen ein Viertel seiner Kieselsäure an die Sodalösung ab; der Rückstand wird vollständig durch Salzsäure zersetzt. Hiernach soll das Talkmolekül ein Ortho- und ein Trisilicatradical enthalten, während die Metasilicatformel gegen Salzsäure beständiger sein müßte.

Kaolin von Aikin verlor an die Sodalösung 1,64%  $SiO_2$ , nach dem Glühen vor dem Gebläse 2,60% und nach der Entwässerung bei einfacher Rotglut 3,50%; an Salzsäure wurden nach der gleichen Behandlung abgegeben 2,97%  $Al_2O_3$ , bezw. 1% bezw. 13,51%. Bei den stark geglühten Proben ging nach der Behandlung mit Sodalösung, bezw. Salzsäure mehr in die Salzsäure, bezw. Sodalösung über. Nach der Entwässerung bei niedriger Temperatur ist die Zersetzung durch Salzsäure vollständig. Verf. deutet seine Resultate zugunsten der von Clarke vorgeschlagenen Orthosilicatformel des Kaolins.

Halloysit wird durch Salzsäure ganz zersetzt. Nach dem Glühen entsteht, wie beim Kaolin, die Verbindung  $Al_2Si_2O_7$ , welche von Salzsäure in diesem Falle deutlich stärker angegriffen wird. Halloysit wäre hiernach Kaolin + 1 Mol. Krystallwasser.

Pyrophyllit erscheint selbst nach dem Glühen ganz beständig, weshalb in ihm Verf. ein wahres saures Metasilicat sieht.

Eine zweite Gruppe von Silicaten (Zeolithe) wurde im Anschlusse an ähnliche Untersuchungen von Steiger und unter Verwendung von dessen Material (Ref. diese Zeitschr. 48, 385—389) mit geschmolzenen Metallchloriden behandelt, um die eintretende Substitution der Metalle zu verfolgen. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand und zum Teil auch die Lösung analysiert.

Analcim von Table Mountain, Col. Der Rückstand von zwei (I. und II.) Schmelzen (2 g Mineralpulver und 12 bezw. 25 g reines Baryumchlorid) gab bei der Analyse:

	I.	II.
$SiO_2$	40,00	45,64
$Al_2O_3$	18,16	20,71
$BaO$	40,00	34,36
$Na_2O$	0,08	nicht bestimmt
$H_2O$	1,65	1,78
	<hr/> 99,89	<hr/> 99,46

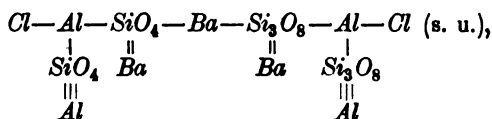
Im Filtrate befand sich viel Kieselsäure und Thonerde.

Chabasit von Wassons Bluff. Die Analyse des Rückstandes von zwei Versuchen (2 g Mineralpulver und 10 g Baryumchlorid (I.) bezw. 20 g  $NaCl$  (II.)) gab:

	I.	II.
$SiO_2$	39,68	55,40
$Al_2O_3$	16,34	20,16
$CaO$	—	1,36
$BaO$	40,37	—
$Na_2O$	—	17,33
$Cl$	5,44	6,69
$-O=Cl$	1,24	1,51
	<hr/> 100,56	<hr/> 99,43

Bei I. wurde viel Kieselsäure und Thonerde in der Lösung nachgewiesen, im Gegensatz zu II.

I. entspricht sehr nahe der Formel



während II. einer isomorphen Mischung im Verhältnisse 2 : 1 von

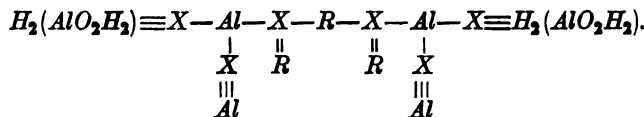


sehr nahe kommt.

Stilbit (I.) und Thomsonit (II.) verhielten sich gegen  $\text{NaCl}$  ganz ähnlich. Der Rückstand gab:

	I.	II.
$\text{SiO}_2$	65,58	43,60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,21	33,18
$\text{CaO}$	0,79	2,84
$\text{Na}_2\text{O}$	12,10	18,54
$\text{Cl}$	1,76	2,97
$-\text{O}=\text{Cl}$	0,40	0,97
	100,04	100,00

Die drei letzten Mineralien zeigen also eine gewisse Verwandtschaft; Verf. stellt für sie eine allgemeine Formel auf:



X ist vorwiegend  $\text{SiO}_4$  beim Thomsonit,  $\text{Si}_3\text{O}_8$  beim Stilbit; beim Chabasit sind beide in ungefähr gleicher Menge vorhanden.

Ref.: B. Goßner.

15. E. T. Allen und W. P. White, mit optischen Untersuchungen von F. E. Wright (in Washington): Über Wollastonit und Pseudowollastonit, polymorphe Formen von Calciummetasilicat (Amer. Journ. Sci. 1906, 21, 89—108).

Wollastonit wurde künstlich dargestellt auf folgende Weise: Quarz und Calciumcarbonat, in reinem Zustande, wurden über  $1500^\circ$  zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde rasch abgekühlt durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser. Es bildete sich dabei ein farbloses Glas, das beim abermaligen Erhitzen über dem Bunsenbrenner in Wollastonit sich umwandelte. Das so dargestellte Material war weiß und von faseriger Structur. Das spezifische Gewicht schwankte etwas, von 2,876—2,915, bei verschiedenen Präparaten.

Beim Erhitzen auf  $1180^\circ$  wandelt sich der Wollastonit, ohne Vermittelung des Schmelzens, in eine anscheinend hexagonale Form um, die als Pseudowollastonit bekannt ist. Versuche, den Prozeß umzukehren und Wollastonit aus Pseudowollastonit zu gewinnen, wurden verschiedentlich angestellt; aber weder langsames Abkühlen des letzteren in Berührung mit etwas Wollastonit, noch

Erhitzen der beiden Formen in einer Stahlbombe mit Wasser über dessen kritische Temperatur hatte Erfolg. Die Rückbildung erfolgte schließlich, als Pseudowollastonit einige Tage lang nach Zusatz von Calciumvanadat auf  $800^{\circ}$ — $900^{\circ}$  erhitzt wurde. Das Product bestand ganz aus Wollastonit in schönen, durchsichtigen Krystallen von kurzprismatischem Habitus mit scharfen Kanten und wohlausgebildeten Flächen. Das spezifische Gewicht dieser Wollastonitpräparate war 2,914 und 2,912.

Zwei Krystalle von hinreichender Größe erwiesen sich als geeignet für eine Messung und gaben dabei folgende Werte:

$u\{001\}$	$\varphi = 90^{\circ} 0'$	$\rho = 5^{\circ} 30' \pm 5'$
$c\{100\}$	90 0	90 27
$e\{110\}$	43 10	89 58
$v\{101\}$	90 0	45 6
$w\{102\}$	90 0	19 54
$t\{101\}$	90 0	39 29

Der größte und kleinste Brechungsindex ergab sich zu 1,624 bzw. 1,636; die Doppelbrechung ist also 0,015. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu den Spaltungsrisen. Der optische Charakter der Hauptzone ist sowohl positiv wie negativ, während der optische Charakter überhaupt negativ ist. Winkel der optischen Axen in Luft  $2E = 69^{\circ} 30' - 70^{\circ}$ .  $\rho > v$ .

Der Pseudowollastonit bildete entweder kleine unregelmäßige Körner oder kurze Prismen oder Nadeln. Die Körner sind durchsichtig und zeigen gelegentlich basische und prismatische Spaltungsrisse. Größter und kleinster Brechungsindex sind ca. 1,615 und 1,645, also die Doppelbrechung 0,025—0,035. Der optische Charakter ist positiv, bei sehr kleinem Winkel der Axen;  $2E = 0^{\circ} - 8^{\circ}$ . Da deutliche und oft sich wiederholende Zwillingslamellen parallel dem basalen Pinakoid und auch eine Neigung der Auslöschungsrichtung,  $\alpha : \alpha = 2^{\circ}$ , wahrzunehmen war, ist die Krystallform des Pseudowollastonit wahrscheinlich monoklin.

Die Untersuchungen der paramorphen Umwandlungen von Wollastonit und Pseudowollastonit ergaben keine erkennbaren kristallographischen Beziehungen zwischen beiden. Die Grenze zwischen beiden Formen war scharf, zum Zeichen dafür, daß der Übergang ohne Vermittelung einer Zwischenstufe stattfand.

Aus dem Umstande, daß Wollastonit sich nur unterhalb  $1180^{\circ}$  sich bildet, folgt, daß Gesteine, welche Wollastonit enthalten, unterhalb dieses Temperaturgrades entstanden sind, sonst hätte wohl Pseudowollastonit entstehen müssen.

Ref.: W. E. Ford.

16. J. S. de Lury (in Toronto): Kobaltinorkommen im nördlichen Ontario, Canada (Am. Journ. Sci. 1906, 21, 275—276).

Der Kobaltin wurde auf einem Gange im südöstlichen Teile von Coleman Township in Ontario gefunden. Hauptgangmineral ist Quarz mit etwas Kupferkies und Pyrit. Der Kobaltin fand sich in Krystallen, welche deutlich nur die Flächen des Würfels und Oktaeders, gewöhnlich neben einander, zeigten. Eine Analyse ergab: 29,10 Co, 4,55 Fe, 0,97 Ni, 44,55 As und 20,73 S.

Ref.: W. E. Ford.

17. C. W. Knight (in New York): Ein neues Vorkommen von Pseudoleucit (Ebenda 286—293).

**T. T. Read und C. W. Knight: Die Rückbildung von Sodaleucit (Am. Journ. Sci. 1906, 21, 294—295).**

Das Gestein mit dem Pseudoleucit fand sich in der Ogilviestufe am oberen Teile des Spotted Fawn-Flusses, eines Zuflusses des Zwölfmeilenstromes, Yukon Territory, Canada. Es besteht aus einer Grundmasse von Orthoklas, Nephelin, Skapolith und Biotit mit Krystallen von Orthoklas, Pseudoleucit und Nephelin und wird Pseudoleucit-Phonolith genannt. Der Pseudoleucit erwies sich als bestehend aus Orthoklas, Skapolith, Nephelin, Biotit und sehr wenig Plagioklas. Der Orthoklas überwiegt weit und bildet entweder Körner gegen die Mitte des Krystalles oder leistenförmige Individuen oft gegen den Rand zu, senkrecht gestellt zu den Krystallflächen. Der Skapolith bildet allotriomorphe Individuen, gewöhnlich in unregelmäßiger Anordnung. In einem Falle schien er direct aus Nephelin entstanden zu sein und zeigte bisweilen Umrisse, ähnlich denen von Nephelinkrystallen, woraus sich ergeben würde, daß Bildung aus diesem Minerale erfolgte. Der Nephelin findet sich in Körnern, oft von quadratischer Form. Biotit bildet sehr kleine Körner. Plagioklas wurde nur in einigen wenigen Individuen beobachtet. Eine Analyse des Pseudoleucites ergab: 58,15  $\text{SiO}_2$ , 23,66  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,59  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,43  $\text{CaO}$ , 0,21  $\text{MgO}$ , 7,08  $\text{Na}_2\text{O}$ , 8,49  $\text{K}_2\text{O}$ , 1,35  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wenn man die nachträgliche Bildung des Skapolithes aus Nephelin annimmt und wenn also der ursprüngliche Leucit sich spaltete in Orthoklas, Nephelin und Anorthit, so liefert die Analyse folgendes Verhältnis der drei aus dem Leucit entstandenen Mineralien: 50,04 % Orthoklas, 32,38 % Nephelin und 2,22 % Anorthit.

Es wurde versucht, durch Erhitzen von Pseudoleucit Sodaleucit darzustellen. Ein Krystall von Pseudoleucit ändert sich nicht bei  $5\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen im Platinschiffchen über dem Bunsenbrenner. Ein zweites Stück wurde zehn Stunden lang auf  $1225^\circ$  erhitzt. Im Dünnschliffe ließ dieser Krystall isotrope Partien erkennen; aller Skapolith war verschwunden; der Biotit war an die Umrandung gewandert und dort geschmolzen. Ein dritter Krystall wurde auf  $1100^\circ$  acht Stunden lang erhitzt; es entstanden ebenfalls kleine isotrope Felder; der Skapolith wurde zerstört und der Biotit schmolz, jedoch ohne zu wandern. Ob die isotropen Partien Leucit waren, wurde nicht bestimmt.

Ref.: W. E. Ford.

**18. W. P. Headden (in Fort Collins): Einige phosphoreszierende Calcite vom Fort Collins, Color., und von Joplin, Mo. (Ebenda 301—308).**

Calcit, der bei Fort Collins vorkommt und bestimmte Typen des Minerals, wie es bei Joplin sich findet, werden phosphoreszierend bei der Bestrahlung. Die meisten Versuche beziehen sich auf das Mineral von Joplin, weil dieses sich besser hierzu eignete. Nur der gelb gefärbte Calcit phosphoresciert stark; selbst wenn derselbe Krystall aus zwei Teilen von verschiedener Farbe bestand, zeigte nur die gelbe Partie die Erscheinung. Die Phosphorescenz dauerte in einem Falle dreizehn Stunden. Reactionen auf Sulfide oder organische Stoffe, welche die Ursache der Phosphorescenz sein konnten, gab der gelbe Calcit nicht. Eine Analyse des Materials gab folgende Resultate: 0,032  $\text{SiO}_2$ , 43,950  $\text{CO}_2$ , 55,740  $\text{CaO}$ , 0,113  $\text{MgO}$ , 0,045  $\text{MnO}$ , 0,046  $\text{FeO}$ , 0,014  $\text{ZnO}$ , 0,007  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 0,012  $\text{Di}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 0,013  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ; Summe 99,97. Die Analysen anderer, nicht phosphoreszierender Calcite ergaben zwar auch kleine Mengen

der seltenen Erden, aber etwas weniger Yttriaerden. Die Fähigkeit der gelben Calcite, zu phosphorescieren, schreibt Verf. der Anwesenheit größerer Mengen von Yttrium zu.

Ref.: W. E. Ford.

19. J. W. Mallet (in ?): Ein Steinmeteorit von Coon Butte, Arizona (Am. Journ. Sci. 1906, 21, 347—355).

Den beschriebenen Steinmeteoriten fand Herr Barringer am 4. VI. 05 in der Nähe von Coon Butte, Arizona. Er war 14,5 cm lang, 11,8 cm breit und 8,9 cm dick und wog 2789 g. Dünnschliffe ließen neben den metallischen Bestandteilen noch folgende Mineralien erkennen: Enstatit und Olivin vorherrschend, eine isotrope Substanz, die für Maskelynit gehalten wurde, und kleine Mengen von Pyrrhotin, Schreibersit und Chromit. Nach der Analyse ist die procentische Zusammensetzung: 44,73 Enstatit, 33,48 Olivin, 6,87 Maskelynit, 8,63 Nickeleisen, 3,03 Eisenrost, 0,76 Schreibersit, 2,14 Pyrrhotin, 0,08 Chromit; Summe 99,72. Die procentische Zusammensetzung des Nickeleisens ergab sich zu 88,81 Fe, 10,72 Ni, 0,15 Co, eine Spur Cu, 0,01 Sn, eine Spur Mn und Kohlenstoff; Summe 99,69.

Ref.: W. E. Ford.

20. G. P. Merrill (in Washington): Über einen neuen Steinmeteoriten von Modoc, Scott County, Kansas (Ebenda 356—363).

Der Stein fiel am 2. IX. 05, ungefähr sechs Meilen westlich von Scott City. Er explodierte, bevor er die Erde erreichte; insgesamt werden 14 verschiedene Stücke erwähnt, nach deren Gewicht das Gesamtgewicht mindestens 15 kg betragen haben muß. Der Stein besteht vorwiegend aus Enstatit und Olivin neben metallischem Eisen und Troilit und einem glasigen Feldspat als Ausfüllung der Zwischenräume. Nach der gelegentlich in Dünnschliffen beobachteten Zwillingstruktur liegt ein Plagioklas vor. Wirt Tassin fand bei der Analyse: 6,56 Fe, 0,68 Ni, 0,034 Co, 1,38 S, 0,051 P, 44,13 SiO<sub>2</sub>, 15,37 FeO, 0,10 (?) MnO, 1,74 CaO, 26,45 MgO, 2,47 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eine Spur K<sub>2</sub>O, 0,44 Na<sub>2</sub>O; Summe 99,49. Die mineralogische Zusammensetzung ist 4,59 Nickeleisen, 3,79 Troilit, 0,34 Schreibersit, 46,40 Olivin, 29,94 Enstatit, 14,36 andere unlösliche Silicate.

Ref.: W. E. Ford.

21. F. E. Wright (in Washington): Die Bestimmung der Feldspäte mit Hilfe ihrer Brechungsexponenten (Ebenda 361—363).

Die Methode beruht auf der Erscheinung, welche man beobachtet, wenn man ein Mineral in eine Flüssigkeit mit etwas höherem oder niedrigerem Brechungsindex taucht. Zur Unterscheidung der verschiedenen Feldspäte braucht man sieben Flüssigkeiten, deren Brechungsindices denen der verschiedenen Feldspäte entsprechen. Man verwendet am besten Mischungen aus Cedernholzöl ( $N_{Na} = 1,516$ ) und Nelkenöl ( $N_{Na} = 1,532$ ) für Albit und Anorthit und solche von Nelkenöl und Zimmtöl ( $N_{Na} = 1,604$ ) für die übrigen Feldspäte. Andere Flüssigkeitsserien, bestehend aus Monochlorbenzol (1,523), Nelkenöl (1,532), Äthylbromid (1,544), Nitrobenzol (1,554), Monobrombenzol (1,562) und Mischungen des letzteren mit Bromoform gaben gleich gute Resultate. Zur Bestimmung des Feldspates taucht man einen kleinen Splitter in eine dieser Flüssigkeiten und beobachtet unter dem Mikroskope mit mittelstarkem Objectiv und schwach gekannter Condensorlinse. Das Gesichtsfeld ist teilweise beschattet, um geneigte



Strahlen zu bekommen, wenn man sehen will, daß die Mineralkörner in der Nähe des Schattens ungleich beleuchtet sind. Ist der Brechungsexponent des Minerals größer als der der Flüssigkeit, dann erscheint die dem Schatten näher liegende Kante heller als die gegenüber liegende; die umgekehrte Erscheinung tritt auf, wenn der Brechungsindex des Minerals kleiner ist. Besitzen Mineral und Flüssigkeit denselben Brechungsexponenten, dann erscheint eine Kante des Minerals rot gefärbt und die andere blau. Durch den Versuch erhält man den angenäherten Brechungsexponenten des Feldspates und damit ist die Art bestimmt.

Ref.: W. E. Ford.

**22. F. E. Wright (in Washington): Eine Modification der Lasaulx'schen Methode zur Beobachtung der Interferenzfiguren unter dem Mikroskope (Am. Journ. Sci. 1906, 22, 19—20).**

Um die Notwendigkeit zu umgehen, das Ocular abnehmen zu müssen, wenn man eine Interferenzfigur beobachtet, schlägt Verf. eine kleine verschiebbare Vorrichtung vor, welche in das Mikroskop direct unter dem Ocular eingefügt wird und dazu dient, mittels zweier reflectirender Gläser das Bild der Figur außerhalb des Tubus sichtbar zu machen. Diese Vorrichtung kann man nach Bedarf aus- und einschieben; sie gestattet die Interferenzfigur zu betrachten, ohne daß man das Ocular aus dem Tubus entfernt.

Ferner wird eine Vorrichtung beschrieben, die man an Stelle eines Irisdiaphragmas verwenden kann, wenn das Mikroskop ein solches nicht besitzt. Es ist eine kleine Metallplatte, in welche Löcher von verschiedener Größe gebohrt sind und die man nach Belieben in den Tubus des Mikroskopes einfügen kann.

Ref.: W. E. Ford.

**23. R. P. D. Graham (in Montreal): Notiz über zwei interessante Pseudomorphosen in der Sammlung der McGill-Universität (Ebenda 47—54).**

Pseudomorphosen von Orthoklas nach Laumontit von Templeton, Ottawa County, Quebec. Dieselben bestehen aus fleischroten bis fast weißen Krystallen, bis zu einem halben Zoll lang. Sie zeigen den gewöhnlichen Habitus des Laumontits und sind eine Combination des monoklinen Prismas mit der Basis; nach den Messungen entsprechen sie den Formen des Laumontits. Die Krystalle sind begleitet von dem dunkelgrünen Pyroxen und dem braunen Phlogopit dieses Fundortes. Das specifische Gewicht ist 2,56 und die Härte 6, wie beim Feldspat. Eine Analyse ergab: 63,12  $\text{SiO}_2$ , 19,83  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,67  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,24  $\text{MgO}$ , 15,13  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,52  $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ , 0,89 Glühverlust; Summe 100,40.

Pseudomorphose nach Korund von Perth, Ontario. Der Krystall ist fünf Zoll lang, das Prisma hat einen Durchmesser von zwei Zoll. Nach Messungen mit dem Contactgoniometer sind anwesend die Formen:  $a\{11\bar{2}0\}$ ,  $n\{22\bar{4}3\}$ ,  $c\{0001\}$ ,  $v\{44\bar{8}3\}$ . Der Krystall ist fast ganz überzogen mit einer über 1 mm dicken Lage von schwarzem Turmalin. Im Innern besteht der Krystall vorwiegend aus einem blaßgrünen Material, welches sich schmierig anfühlt und Härte 2—3 hat. Zerstreut darin fanden sich einige Calcitkörner und zahlreiche kleine Schuppen von Pennin und Damourit. Das grüne Material ließ zwei schöne Spaltbarkeiten, ungefähr  $90^\circ$  gegen einander geneigt, erkennen. Das specifische Gewicht war 2,6. Eine Analyse des so sorgfältig wie möglich ausgesuchten grünen Materials gab: 43,05  $\text{SiO}_2$ , 30,28  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,30  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,49

$MnO$ , 1,85  $CaO$ , 6,70  $MgO$ , 3,68  $K_2O$ , 0,92  $Na_2O$ , 10,20 Glühverlust; Summe 100,97. Das Material ist offenbar von unbestimmter Zusammensetzung und gehört zur Pinnitgruppe. In Anbetracht der rechtwinkligen Spaltbarkeit ist zu erwähnen, daß das Mineral in seiner Zusammensetzung sich dem Wilsonit und anderen Pseudomorphosen nach Skapolith nähert. Der ursprüngliche Korund wandelte sich offenbar in ein skapolithähnliches Mineral mit rechtwinklig zu einander stehenden Spaltungsflächen um und dieses ging in das vorliegende pinnitartige Mineral über.

Ref.: W. E. Ford.

**24. K. S. Howard** (in Rochester): **Der Estacado-Aerolith** (Am. Journ. Sci. 1906, 22, 55—60).

Man vermutet, daß dieser Meteorit im Jahre 1882 fünfzehn Meilen von Estacado, Texas, entfernt gefallen ist; er wurde jedoch erst in neuerer Zeit untersucht. Er wog ungefähr 290 kg; seine Dimensionen waren 58,5, 45,7 und 44,4 cm. Außen ist die Farbe rostbraun und der Meteorit läßt eine weitgehende Oxydation erkennen. Es ist ein krystallinischer Chondrit und besteht vorwiegend aus Körnern und Chondren von Enstatit und Olivin. J. M. Davison fand bei der Analyse: 14,68  $Fe$ , 1,60  $Ni$ , 0,08  $Co$ , eine Spur  $Cu$ , 1,37  $S$ , 0,15  $P$ , 35,82  $SiO_2$ , 15,53  $FeO$ , 22,74  $MgO$ , 2,99  $CaO$ , 3,60  $Al_2O_3$ , 2,07  $Na_2O$ , 0,32  $K_2O$ ; Summe 100,27.

Ref.: W. E. Ford.

**25. A. L. Day, E. S. Shepherd und F. E. Wright** (in Washington): **Die Kalksilicatreihe der Mineralien** (Ebenda 265—302).

Es wurde versucht, die verschiedenen möglichen Verbindungen unter Anwendung verschiedener Gemische von Kalk und Kieselsäure darzustellen. Die Eigenschaften und das Verhalten der beiden reinen Componenten der Reihe bei hohen Temperaturen erfuhren eine vorläufige Untersuchung. Die Resultate sind: geschmolzenes  $CaO$  hat die Dichte 3,32, die Härte ist 3 +.  $CaO$  schmilzt in der elektrischen Bogenflamme; die Schmelztemperatur konnte nicht genau bestimmt werden. Kalk krystallisiert im kubischen Systeme; polymorphe Modificationen sind nicht vorhanden.

Kieselsäure schmilzt bei 1600° zu einer sehr viscosen Flüssigkeit, so daß eine genaue Ermittlung des Schmelzpunktes nicht möglich war. Über 1000° geht reiner Quarz immer in Tridymit über und reines Quarzglas krystallisiert als Tridymit; oberhalb der genannten Temperatur ist unzweifelhaft Tridymit die stabile Phase. Bei Gegenwart von geschmolzenem Kalium- und Lithiumchlorid tritt die Kieselsäure bis 769° in der Form des Quarzes, oberhalb 800° in der des Tridymits auf; krystallisierter Quarz geht in Tridymit über bei 800°, dieser verwandelt sich wieder in Quarz bei 750°. Die Umwandlungstemperatur liegt also nahe bei 800°; die beiden Modificationen sind enantiotrop. Das spezifische Gewicht des künstlichen Tridymits ist 2,318, jenes von Quarzglas 2,213. Der angewandte reine natürliche Quarz hatte eine Dichte von 2,654, die künstlichen Krystalle eine solche von 2,650.

In Berührung mit der Schmelze existieren nur zwei bestimmte Verbindungen von Kalk und Kieselsäure, nämlich:

1) das pseudohexagonale Metasilicat mit dem Schmelzpunkte 1512°, das bei 1200° in Wollastonit sich umwandelt;

2) das Orthosilicat des Calciums, welches bei 2080° schmilzt und drei polymorphe Modificationen besitzt. Die  $\alpha$ -Modification krystallisiert monoklin,

hat das spezifische Gewicht 3,27 und eine Härte 5—6. Sie geht bei 1410° in die  $\beta$ -Form über, welche rhombisch krystallisiert und die Dichte 3,28 besitzt. Diese geht bei 675° in die  $\gamma$ -Modification vom spec. Gewichte 2,97 über, welche im monoklinen Systeme krystallisiert. Der Zerfall des Orthosilicates und aller Kalkkieselsäuregemische mit über 51%  $\text{CaO}$  ist die Folge einer Änderung des Volumens um 10% bei der Umwandlung der  $\beta$ -Modification in die  $\gamma$ -Modification.

Es existieren drei Eutectica in der Reihe: Tridymit + Metasilicat mit 37%  $\text{CaO}$  bei 1417°; Metasilicat + Orthosilicat mit 54%  $\text{CaO}$  bei 1430°; Orthosilicat + Calciumoxyd mit 67,5%  $\text{CaO}$  bei 2015°.

Das Orthosilicat wird von Wasser leicht angegriffen, welches daraus eine große Menge Kalk löst. Aus diesem Grunde wahrscheinlich findet man es auch nicht als natürliches Mineral.

Weder das Salz der Trikieselsäure  $\text{Si}_3\text{O}_8\text{Ca}_2$ , noch das Analogon des Åkermanits  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , noch das Tricalciumsilicat  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kann in dem Systeme dieser zwei Componenten existieren.

Ref.: W. E. Ford.

**26. E. T. Allen, F. E. Wright und J. K. Clement (in Washington): Mineralien von der Zusammensetzung  $\text{MgSiO}_3$ ; ein Fall von Tetramorphie (Am. Journ. Sci. 1906, 22, 385—438).**

Die Untersuchung besteht in der synthetischen Darstellung der verschiedenen möglichen Mineralien von der Zusammensetzung  $\text{MgSiO}_3$  und der Ermittlung ihrer Eigenschaften. Es ließen sich vier verschiedene Modificationen darstellen. Dieselben stimmen sehr nahe zu den folgenden Mineralien: monokliner Pyroxen, Enstatit, Kupferit, monokliner Amphibol entsprechend dem Kupferit.

1) Monokliner Pyroxen. Man erhält ihn gewöhnlich beim Schmelzen von  $\text{MgO}$  mit  $\text{SiO}_2$ . Er konnte nach fünf verschiedenen Methoden dargestellt werden, nämlich aus einer Schmelze mit derselben Zusammensetzung, durch Erhitzen des Glases über 1300°, durch Erhitzen der anderen dargestellten krystallisierten Modificationen, durch Einwirken von geschmolzenem Magnesiumchlorid oder tellurigsäurem Magnesium auf amorphe Kieselsäure, durch Krystallisieren des Magnesiumsilicates aus einer Schmelze von Magnesiumchlorid, Magnesiumvanadat, Calciumvanadat und Tellurdioxyd.

Krystalle dieses monoklinen Pyroxens wurden zwar unter vielen verschiedenen Bedingungen erhalten, sie waren aber immer nur klein, doch eigneten sie sich in einigen Fällen zur Messung. Es wurden folgende, zum Teil zweifelhafte Formen beobachtet:  $c\{001\}$ ?,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $l\{250\}$ ?,  $k\{310\}$ ,  $r\{210\}$ ?,  $o\{111\}$ ,  $i\{121\}$ ,  $p\{101\}$ ,  $s\{111\}$ ,  $e\{121\}$ ,  $\{103\}$ ?,  $\{103\}$ ?. Die Prismenflächen lieferten weitaus die besten Reflexe und der Winkel  $(110):(110) = 88^\circ 8'$  ist wahrscheinlich mit großer Annäherung richtig. Das daraus sich berechnende Axenverhältnis  $a:b$  ist sehr ähnlich dem des Enstatits; nur die  $c$ -Axe ist ganz verschieden; es ist nämlich  $a:b:c = 1,033 : 1 : 0,771$ . Polysynthetische Zwillingsbildung nach  $\{100\}$  findet sich fast immer. Die Härte ist 6. Die Brechungsindices sind  $\alpha = 1,647$ ,  $\beta = 1,652$ ,  $\gamma = 1,658$ . Die Doppelbrechung ist schwach und die Auslöschung auf  $\{010\}$

4) Die Verschiedenheit der  $c$ -Axe beruht nur auf einer falschen Berechnung, wie in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit von Zambonini, in welcher die Angaben der Verff. einer kritischen Betrachtung unterzogen werden, gezeigt wird.  
P. Groth.

$c:c = 21^{\circ} 8'$ . Die Dispersion der Mittellinien ist gering; Ebene der optischen Axen ist  $\{010\}$ ; der Axenwinkel ist sehr groß. Positiv. Spezifisches Gewicht 3,492; Schmelzpunkt  $1524^{\circ}$ .

2) Rhombischer Pyroxen, Enstatit. Enstatit wurde rein erhalten beim Erhitzen eines Glases von der gleichen Zusammensetzung auf  $1100^{\circ}$ ; es waren nur faserige Aggregate oder radialstrahlige Sphärolithe. Die Längsrichtung der Fasern ist nicht die Prismenaxe, indem die größere Ellipsoidaxe  $a$  ihr parallel geht und nicht die Axe  $c$ . Spaltbarkeit nach  $\{110\}$  ist deutlich wahrzunehmen. Die Auslöschung in der Prismenzone ist parallel und fällt mit der verticalen Axe zusammen. Die Brechungsexponenten sind:  $\alpha = 1,640$ ,  $\beta = 1,646$ ,  $\gamma = 1,654$ . Doppelbrechung schwach, positiv. Spec. Gewicht 3,475.

Auch Verwachsungen von monoklinem Pyroxen mit rhombischem Enstatit wurden erhalten. Beim Erhitzen geht der Enstatit in die monokline Form über; die Umwandlung ist vollständig bei  $1500^{\circ}$ .

3) Monokliner Amphibol. Beim raschen Abkühlen krystallisierte bisweilen ein monokliner Amphibol in geringen Mengen aus. Bei der Einwirkung von Wasser bei  $375^{\circ}$ — $475^{\circ}$  auf die rhombische Form wurde die gleiche Modification in größerer Menge erhalten. Der monokline Amphibol bildete immer mikroskopische Krystalle. Die Richtung der Verlängerung entspricht der Prismenaxe; die Auslöschungsrichtung ist nur wenig dazu geneigt.  $\beta = 1,585$ ; Doppelbrechung schwach.

4) Rhombischer Amphibol-Kupfferit. Wurde erhalten bei ziemlich raschem Abkühlen des geschmolzenen Magnesiumsilicates. Die Verbindung erscheint weiß und krystallisiert in radialstrahligen Sphärolithen mit sehr feinen Fasern. Härte ungefähr 6.  $\alpha = 1,578$ ,  $\beta = 1,585$ ,  $\gamma = 1,591$ . Pleochroismus  $c$  braun,  $b$  heller braun; Absorption  $c > b$ . Spec. Gewicht 2,857. Beim Erhitzen geht der rhombische Amphibol in monoklinen Pyroxen über.

Von den vier Formen von  $MgSiO_3$  ist also der monokline Pyroxen die beständigeste; die anderen Modificationen stehen dazu im Verhältnis der Monotropie; die Reihenfolge der Stabilität ist rhombischer Pyroxen, monokliner Amphibol und rhombischer Amphibol.

Ref.: W. E. Ford.

27. H. W. Turner (in ?): Die Quecksilberlagerstätten von Terlingua (Economic Geology 1906, 1 (3), 265—280).

Die vorkommenden Quecksilberminerale sind: Zinnober als Haupterz, dann Terlinguait, Eglestonit, Montroydit und Calomel. Gangminerale sind: Calcit, Gyps, Aragonit, Chaledon, Pyrit, Hämatit, Limonit, ein schwarzes Manganoxyd und gelegentlich Kohlenwasserstoffe.

Ref.: W. E. Ford.

28. W. Campbell und C. W. Knight (in New York): Eine mikroskopische Untersuchung über die Kobalt-Nickel-Arsen- und Silberlagerstätten von Teniskaming (Ebenda 1906, 1 (8), 767—776).

Nach der Untersuchung besteht folgende Reihenfolge in der Bildung der wichtigsten Mineralien dieser Lagerstätten: Zuerst schied sich Smaltin, dann Nickelin ab. Dann kam eine Periode der Bewegung und Verwerfung, auf welche die Bildung von Calcit, Argentit, Silber, Wismut folgte. In einer Periode der Zersetzung entstand dann Erythrit und Annabergit.

Ref.: W. E. Ford.

**29. O. C. Farrington (in Chicago): Zoisit vom unteren Californien** (Field Columbian Museum, Publication 112).

Der Zoisit fand sich in der Trace-Grube, im Juarez-District des unteren Californien. Er bildet divergierende Gruppen langprismatischer Krystalle in Kegelform und ist eingeschlossen in eine weiße körnige Masse von Prehnit. Die Zoisitkegel sind außen blaßrot und werden innen farblos und grau. Ein Schnitt senkrecht zur Längsaxe der Krystalle zeigt zahlreiche Spaltungsrisse, die sich unter  $53^{\circ}$  schneiden; sie sollen parallel den Flächen eines Prismas {540} sein. Das Mineral zeigt auch polysynthetische Zwillingsbildung mit einer stark geneigten Brachydomenfläche als Zwillingsenebene. Die Analyse gab: 38,15  $\text{SiO}_2$ , 29,50  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,60  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,55  $\text{MnO}$ , 22,74  $\text{CaO}$ , 0,63  $\text{MgO}$ , 3,76  $\text{H}_2\text{O}$ ; Summe 99,90. Dies gibt die Formel  $\text{H}_4\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{27}$ , welche ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  mehr enthält als die gewöhnliche Zoisitformel. Da die Hälfte des Wassers erst bei sehr hohen Temperaturen, wo das Mineral bereits schmolz, wegging, so wird angenommen, daß die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle eine verschiedene Rolle in der Zusammensetzung des Minerals spielen und daß in einigen älteren Analysen das zweite Molekül übersehen wurde, weil man nicht stark genug erhitze.

Ref.: W. E. Ford.

**30. H. W. Nichols (in Chicago): Neue Concretionsformen** (Ebenda, Publication 111).

Sand-Calcitconcretionen von Salton, Californien. Diese Concretionen haben die Form eines unregelmäßigen traubigen Balles, welcher in einen schlanken Stiel ausläuft. Die Oberfläche der Knoten ist infolge herausragender Spitzen von Sand-Calcitkrystallen rau. Das spezifische Gewicht ist 2,69. Ein Dünnschliff zeigt, daß die Sandkörner selten einander berühren, sondern durch Calcit getrennt sind, gleich als ob der Calcit beim Krystallisieren die Körner aus einander geschoben hätte. Die Analyse ergab 70% Calcit und 30% Quarzsand.

Sand-Barytkrystalle von Oklahoma. Diese Krystallgruppen finden sich am Ausgehenden einer Rotsandsteinzone im östl. Oklahoma, in der Form kleiner Rosetten, welche aus Aggregaten tafeliger Krystalle zusammengesetzt sind; diese erreichen bis zu fünf Zoll im Durchmesser. Außen ist die Farbe dunkel rötlichbraun, während sie innen blaßrot ist. Beim Zerschneiden zeigen sie eine gute Spaltbarkeit; spec. Gewicht 3,348. Eine Analyse ergab: 36,99  $\text{SiO}_2$ , 35,76  $\text{BaO}$ , 19,20  $\text{SO}_3$ , 0,82  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5,36  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,51  $\text{CaO}$ , 0,03  $\text{MgO}$ , 0,27  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,32 organische Substanz; Summe 99,26; dies entspricht 54,42% Baryt, 36,99% Quarz und 8,59% andere Bestandteile.

Limonitgeoden, Muscogee, Indian Territory. Die Geoden fanden sich am Grunde einer Schlucht bei Muscogee, Indian Territory. Sie besitzen eine scheibenartige Gestalt und sind ca. 10 cm breit und 4 cm dick. Sie bestehen aus einer Rinde, welche aus abwechselnden Lagen von Limonit, Thon und etwas Calcit gebildet ist, und einem in seiner Mitte hohlen Kerne, der aus einem Gemische von Limonit und Turgit zusammengesetzt ist. Ihre Structur ist die gewöhnliche Achatstructur, was auf eine ähnliche Art der Bildung hindeutet.

Ref.: W. E. Ford.

**31. A. S. Eveland (in Manila): Eine vorläufige Recognoscierung des Mancayan-Suyoc-Mineralgebietes, Lepanto, Philliplinen** (The Mining Bureau Bull. 1905, No. 4).

Es wird das Vorkommen folgender Mineralien im Erzgebiete des nördlichen Luzon erwähnt: Gold in der Form kleiner Schuppen auf Quarzgängen, Pyrit als gewöhnlichstes Sulfid, Bleiglanz und Zinkblende nur in geringen Mengen; viel Fahlerz und Enargit, welche das wichtigste Kupfererz darstellen, in Begleitung hiervon Bornit und Chalkopyrit. Auch Luzonit, eine andere Art des Enargit, findet man auf den Kupfererzlagern. Wichtigstes Gangmineral ist Quarz, untergeordnet Baryt und Calcit. Gänge von Kaolinit und Gyps werden ebenfalls angeführt.

Ref.: W. E. Ford.

**82. L. C. Graton** (in Washington): **Überblick über einige Gold- und Zinnerzlager der südlichen Appalachen** (Bull. Nr. 293, U. S. Geol. Survey, 1906, 143 S., 9 Tafeln, 46 Figuren im Text).

Die Pegmatitgänge, auf welchen die Zinnerze vorkommen, führen neben Feldspat, Quarz und Glimmer folgende Mineralien: Lepidolith als schmale Umrandung der Muscovitkrystalle; Spodumen in Massen von verschiedener Größe ohne krystallographische Umgrenzung; Lithiophililit, welcher von einem schwarzen Oxydationsproducte mit pechartigem Glanze und muscheligen Bruche begleitet ist; das Mineral, wahrscheinlich eine bestimmte Art, enthält Eisen, Mangan, Phosphorsäure und Wasser. In Verbindung mit dem Lithiophililit findet man auch ein purpurfarbenes Mineral; dieses erhielt den Namen Purpurit und ist ein wasserhaltiges Mangani-Ferriphosphat. Schwarzes Mangandioxyd in der Form traubiger Überzüge wurde ebenfalls beobachtet; ferner Apatit in kleinen grünen Krystallen und in Massen von bläulicher Farbe. Das Zinnerz findet sich auf den Gängen in kleinen Körnern oder in Massen, bis zu zwei Pfund schwer. Es ist zwar krystallinisch, zeigt aber selten eine krystallographische Umgrenzung, welche dann die Grundpyramide bildet; Zwillingsbildung ist gewöhnlich, die Farbe tiefbraun bis schwarz. In Dünnschliffen erscheint das Mineral tiefgefärbt, aber die Farbe ist unregelmäßig verteilt. Der Dichroismus ist deutlich und zwar ist die Absorption  $\epsilon$  = tiefrot oder braun,  $\omega$  = hell gelblichbraun bis fast farblos; bisweilen ist  $\epsilon$  = kaffeebraun und  $\omega$  = bläulichgrün. Hämatit und Ilmenit findet man in einigen winzigen Schuppen eingeschlossen.

Bei der Beschreibung der Goldlager findet sich eine umfangreiche Zusammenstellung der beobachteten Mineralien. Einige der wichtigsten Erze sind: Gold, Pyrit, Pyrrhotin, Chalkopyrit, Covellin, Enargit, Arsenopyrit, Leukopyrit, Wismut, Tetradymit, Nagyagit, Altaït, Molybdänit, Ilmenit, Hämatit, Magnetit und Kassiterit.

Ref.: W. E. Ford.

**83. J. E. Spurr** (in Washington): **Erzlager des Silver Peak Quadrangle, Nevada** (Professional Paper, Nr. 55, U. S. Geol. Surv., 1906, 169 S., 24 Taf., 40 Figuren).

Die Erze in diesem Gebiete sind verschiedenartig; eines der häufigsten ist beschrieben als ein mattschwarzes, dichtes Mineral, welches gewöhnlich teilweise in Carbonate und Silicate des Kupfers umgewandelt ist. Es enthält viel Silber und in kleineren Mengen auch Gold und besteht vorwiegend aus den Oxyden des Antimons, gemischt mit dem unzersetzten Sulfid. Das ursprüngliche Material war wahrscheinlich ein Sulfantimonat oder Sulfoantimonit von Kupfer und Silber. In seiner jetzigen Form ist es sehr ähnlich dem Stetefeldit.

Andere Mineralien in diesem Gebiete sind: Alaun (Kalinit), begleitet von Schwefel auf Gängen in zersetztem Rhyolith und Schichten von Halit und Borax.

Ref.: W. E. Ford.

**84. H. W. Morse** (in Cambridge): **Untersuchungen über Fluorit** (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1906, 41, 27).

Verf. suchte die Ursache der Fluoreszenz und der Thermolumineszenz des Fluorites und auch die Art der flüssigen und gasförmigen Einschlüsse zu ermitteln. Das Resultat ist negativ. Ungewöhnliche Bestandteile, denen man die Ursache zuschreiben könnte, ließen sich nicht nachweisen. Organische Verbindungen konnten sichergestellt werden, und beim Erhitzen im Vacuum entweichen organische gasförmige Stoffe. Aber es ließ sich nicht beweisen, daß diese Substanzen die Ursache des eigentümlichen Verhaltens des Minerals seien.

Ref.: W. E. Ford.

**85. F. Osmond und G. Cartaud** (in Paris): **Krystallographie des Eisens** (Transactions of the American Institute of Mining Engineers 1906, 87, 843—859).

Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf die drei allotropen Formen des Eisens und umfaßt folgendes: Gestaltänderungen durch Druck; ursprüngliche und natürliche Zwillingsbildung; Zwillingsbildung infolge von Ausglühen nach der Deformation; mechanische Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von der krystallographischen Orientierung; Corrosionsfiguren; synchrone Krystallisations- und Segregationserscheinungen. Die Resultate sind:

	$\alpha$ -Modific.:	$\beta$ -Modific.:	$\gamma$ -Modific.:
Ebene der Translation:	{111} schwierig	nicht bekannt	{111} leicht
Faltung:	vorherrschend	ausschließlich	fehlend
Mechanische Zwillingsbildung:			
Zwillingsebene	{111}	nicht bekannt	{111}
Verwachsungsebene	{112}	- -	{111}
Zwillingsbildung durch Ausglühen:			
Zwillingsebene	nicht bekannt	nicht bekannt	{111}
Verwachsungsebene	- -	- -	{111}
Fläche der größten Härte	{111}	?	{011}?
Fläche der leichtesten Ätzung	{001}	{001}	{001}

Die Resultate sind schwer zu interpretieren; das einzige positive Ergebnis ist, daß die drei allotropen Formen des Eisens, obwohl sie alle dem kubischen Systeme angehören, wohldefinierte spezifische Eigenschaften und also nicht die gleiche innere Structur besitzen.

Ref.: W. E. Ford.

**86. W. Lindgren und F. L. Ransome** (in Washington): **Geologie und die Goldlager des Cripple Creek-Districtes, Colorado** (U. S. Geol. Surv., Professional Paper, No. 54, 1906, 496 S., 29 Tafeln, 64 Figuren).

Verf. gibt eine Liste von 68 sichergestellten und acht zweifelhaften Mineral-species, welche in diesem Gebiete vorkommen. Die wichtigsten sind: Gold findet sich gewöhnlich als Umwandlungsproduct eines ursprünglichen Tellurides und erscheint oft in Pseudomorphosen nach einem solchen Mineral. Die wichtigsten Erze sind die drei Telluride Calaverit, Sylvanit und Krennerit. Auch einige Oxyde von Tellur wurden gefunden, wovon eines möglicherweise Emmonsit ist. Pyrit, Molybdänglanz, Stibnit, Zinkblende und Fahlerz sind gewöhnlich. Fluorit und Quarz bilden die herrschenden Gangmineralien. Ferner wurde ein Oxyd des

Molybdäns gefunden, wahrscheinlich Molybdit; an der Luft geht es in eine blaue Verbindung über, welche wahrscheinlich das Mineral Ilsemanit darstellt. Baryt, Alunit, Gyps und Glockerit sind alle bekannt. Ein anscheinend neues Mineral wurde beobachtet, ein basisches wasserhaltiges Strontiumsulfat. Eine Analyse mit sehr beschränktem Material gab: 25,1  $SrO$ , 15,1  $CaO$ , 13,9  $Al_2O_3$ , 2,5  $MgO$ , 13,9  $SO_3$ , 24,1  $H_2O$ ; Summe 94,6. Die Formel ist vielleicht



Ref.: W. E. Ford.

**87. R. D. O. Johnson** (in Denver, Col.): Ein einzigartiges Bleierzlager (Eng. Min. Journ. 81, 17, 794).

Auf einem Bleierzlager in der Nähe von Fredericktown, Madison County, Missouri, finden sich in den oberen Schichten in Thon eingebettet folgende Mineralien: dichter Cerussit mit einem Kerne von Bleiglanz; der Cerussit ist grün gefärbt, wahrscheinlich durch geringe Mengen von Zarait; ebenso kommen vor Krystalle von Cerussit von schöner Beschaffenheit und gelegentlich auch glänzende Krystalle von Anglesit.

Ref.: W. E. Ford.

**88. W. Campbell und C. W. Knight** (in New York): Mikroskopische Untersuchung nickelhaltiger Pyrrhotine (Ebenda 82, 20, 911—912).

Verschiedene Erzstufen eines nickelhaltigen Pyrrhotins, besonders solche von den Sudbury-Lagern, wurden in Dünnschliffen untersucht, um Anhaltspunkte über die Art der Bildung zu erhalten. Verf. schließt, daß in diesen Erzen Magnetit primär und vor den Silicaten des einschließenden Gesteines gebildet ist, die ihrerseits etwas rissig sind und Gänge und Massen der Sulfide enthalten, wo sie nicht gänzlich durch die letzteren ersetzt sind. Die Sulfide finden sich in bestimmter Reihenfolge: Pyrrhotin, Pentlandit, Chalkopyrit. Der Pyrrhotin wurde in Spalten und unter Ersetzung der Mineralien des Gesteines abgelagert; dann wurde er selbst rissig und Pentlandit und Chalkopyrit haben sich in diesen letzteren Hohlräumen abgelagert.

Ref.: W. E. Ford.

**89. T. Hewett** (in Pittsburg): Ein neues Vorkommen von Vanadin (Ebenda 82, 9, 386).

1905 wurde in der Nähe von Cerro de Pasco, Peru, neues vanadinhaltiges Material entdeckt. Die Farbe des Minerals ist dunkelgrün; Spaltbarkeit muschelig bis uneben; Strich grünlichschwarz; Härte 3,5; spec. Gewicht 2,65. Eine vorläufige Analyse ergab: 10,88  $SiO_2$ , 3,85  $Al_2O_3$ , 2,45 Eisen, 16,08 Vanadin, 54,06 Schwefel, 0,50 Molybdänoxid. Vanadin und Eisen sind als Metalle ausgedrückt; ihre Oxydationsstufe ist nicht genauer bekannt. Der in der Analyse nicht aufgeführte Rest ist vorwiegend kohlige Substanz. Wahrscheinlich ist das Vanadin als Sulfid in der Form eines neuen Minerals vorhanden. Das grüne Mineral wird von einem braunen Material begleitet, offenbar einem Oxydationsproducte, welches viel Vanadin in der fünfwertigen Oxydationsstufe enthält; es ist eher ein Gemenge als eine bestimmte Mineralspecies und muß erst noch weiter untersucht werden. Verf. schlägt dafür den Namen Patronit vor, nach Senor Antenor Riza Patron, der zuerst den ungewöhnlichen Charakter des Minerals erkannte.

Ref.: W. E. Ford.



**40. F. Zambonini** (in Neapel): **Über die Constitution des Titanits** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 4. Sem. 1906, (5) 15, 291—295).

Verf. bespricht die Ansichten von H. Rose, Berzelius, Blomstrand und Groth über die Constitution des Titanit und bemerkt, daß die Blomstrandsche Hypothese gut mit den Analysen übereinstimmt, was nicht der Fall für die Grothsche Deutung ist. Jedoch erscheint es wenig wahrscheinlich, besonders auf Grund der in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über die Chemie des Titans, Zirkoniums und Zinns, daß Titan im Titanit die Rolle eines Kations spielt, wie dies Blomstrand annahm. Titan hat eine große Neigung komplexe Anionen zu bilden und daher erscheint es wahrscheinlicher, daß der Titanit das Calciumsalz einer complexen Titankieselsäure sei. Die Formel des Titanit deutet Verf. als  $TiO=SiO_4.Ca$ .

Was die Elemente *Al*, *Fe* (dreiwertig), *Ce* und *Y* betrifft, welche in einigen Titaniten sich finden, so glaubt Verf. daß sie zum Anion gehören und die zweiwertige Gruppe  $TiO$  in der Form zweier einwertiger Gruppen  $\overset{III}{RO}$  ersetzen. Diese Meinung wird durch die Resultate verschiedener chemischer Arbeiten unterstützt. Eine Berechnung der bekannten Analysen der sesquioxydhaltigen Titanite zeigt, daß die meisten und besonders die besten in gutem Einklange mit den Ansichten des Verfs. stehen. Nur wenige Analysen stimmen mit der Deutung Groths (Mischung von  $CaTiSiO_5$  und  $(Al, Y)_2SiO_5$ ) gut überein.

Ref.: F. Zambonini.

**41. F. Millosevich** (in Sassari): **Über einige Mineralien aus dem Aostatale** (Ebenda 317—321).

Verf., welcher sich seit einiger Zeit mit den Mineralien vom Aostatale beschäftigt, teilt in vorliegender Arbeit die Resultate der Untersuchung einiger Mineralien von St. Barthélemy und Pralorgnan (St. Marcel) mit.

Rhodochrosit von St. Barthélemy. Dieses Mineral, welches in Italien sehr selten ist, bildet Krystalle, bis zu 3 mm lang. Sie zeigen {100} mit gekrümmten Flächen und haben sattelförmiges Aussehen. Spaltungsstücke gaben den Rhomboëderwinkel  $73^\circ 40'$ . Die Farbe ist braun mit rötlichen Reflexen; sie ist durch eine oberflächliche Umwandlung hervorgerufen; im Inneren sind die Krystalle hell violrosa; einige besitzen sogar einen schwärzlichen Überzug, welcher aus Manganoxiden besteht. Eine Analyse der reineren Krystalle gab: *MnO* 56,00, *FeO* 2,04, *CaO* 3,33, *MgO* Sp., *CO*<sub>2</sub> (Differenz) 38,63. Das Mineral besteht daher aus 90,76 *MnCO*<sub>3</sub>, 3,29 *FeCO*<sub>3</sub>, 5,95 *CaCO*<sub>3</sub> und Spuren von *MgCO*<sub>3</sub>. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigt der Rhodochrosit von Kapnik. Die untersuchten Krystalle fanden sich auf einem Gange von Quarz und Braunit und waren von kleinen Quarz- und Albitkrystallen begleitet.

Nicht krystallisiertes Mangancarbonat ist über das ganze Lager von St. Barthélemy verbreitet. Das gewonnene Erz ist eine Mischung von vorherrschendem Braunit und untergeordnetem Pyrolusit: im Hangenden und im Liegenden des Erzes findet man große Bänke, welche gewöhnlich von alternierenden und verschieden gelagerten Schichten eines Quarzmaterials gebildet sind; es ist bald weiß, bald grün, wenn Epidot, bald graurosa, wenn Mangancalciumcarbonat auftritt. Letzteres ist vorwiegend Mangancarbonat neben viel *CaCO*<sub>3</sub>. In den Bänken bemerkt man eine schöne, rotgelbe Zinkblendevarietät, welche in Körnern und Äderchen im Gesteine zerstreut ist.

Das Lager von St. Barthélemy hat wegen des Auftretens der Mangano-, Calcium- usw. Carbonate einen anderen Charakter als das benachbarte Lager von Pralorgnan (St. Marcel). Keines der für das letztere Vorkommen so charakteristischen Mineralien wurde bis jetzt in St. Barthélemy gefunden. Wahrscheinlich hat das Manganerz in St. Barthélemy sich als Carbonat aus Lösungen abgesetzt, in welchen es als Bicarbonat gelöst war. Umwandlung in Oxyd wäre dann nachträglich und nur teilweise eingetreten. Im Lager von St. Marcel ist das Erz vermutlich direct als Oxyd aus stark  $\text{SiO}_2$ -haltigen Gewässern zur Abscheidung gelangt. Verf. behält sich weitere Untersuchungen über den Ursprung dieses Manganerzlagers vor.

Krystallisiertes Gold von Pralorgnan (St. Marcel). Dieses Mineral war bis jetzt für diese Localität nicht bekannt; der Verf. hat Stücke untersucht, welche Prof. Brugnatelli gesammelt hat. Das Gold findet sich auf den kleinen, vorwiegend aus Albit bestehenden Gängen im Hangenden des Lagers, und ist von kleinen Massen und Blättern von titanhaltigem Hämatit und von grünlichem Chlorit begleitet; an anderen Stücken beobachtete Verf. auch Quarz, Granat und grünliche Titanitkryställchen. Die Goldkrystalle sind sehr klein (etwas kleiner als 1 mm); es wurden die Formen  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{211\}$  bestimmt.

Der titanhaltige Hämatit ( $\text{TiO}_2 = 0,92\%$  nach Colomba, diese Zeitschr. 42, 64) bildet manchmal gut ausgebildete Krystalle, welche nach  $\{111\}$  tafelförmig sind und oft nur diese Form und ein hexagonales Prisma zeigen. Einige bieten dagegen die Combination  $\{111\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{311\}$ . An letzteren herrschen die Basis und  $\{10\bar{1}\}$  vor, kleiner sind  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$  und  $\{100\}$ . Nur schmale Flächen zeigt  $\{311\}$ .

Ref.: F. Zambonini.

Fig.1.

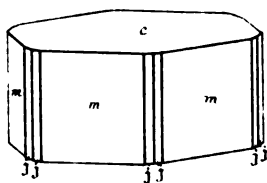


Fig.4.

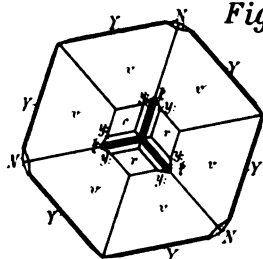


Fig.6.

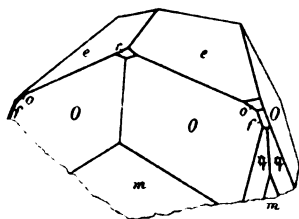


Fig.2.

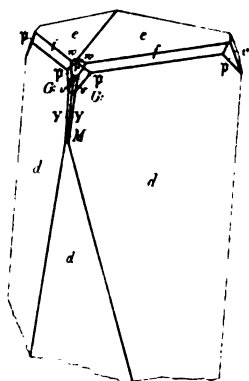


Fig.3.

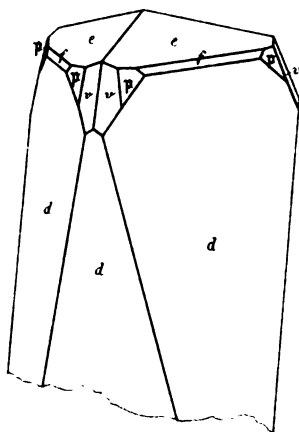


Fig.8.

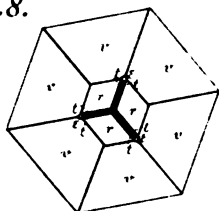


Fig.7.

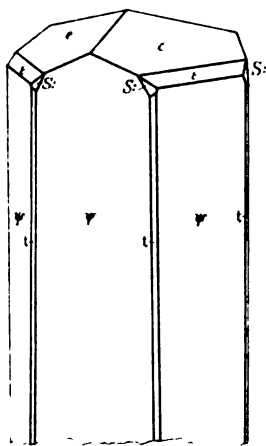
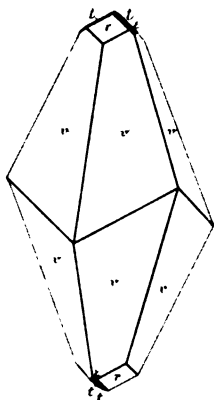
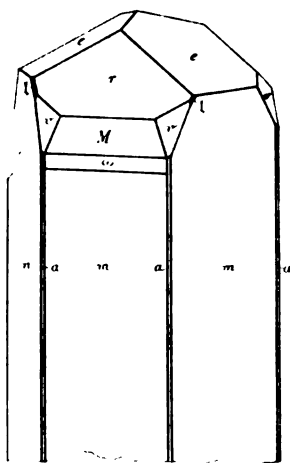
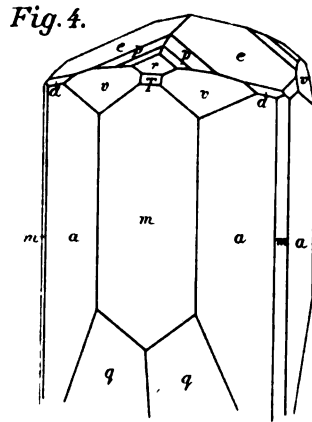
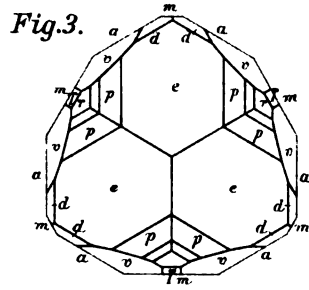
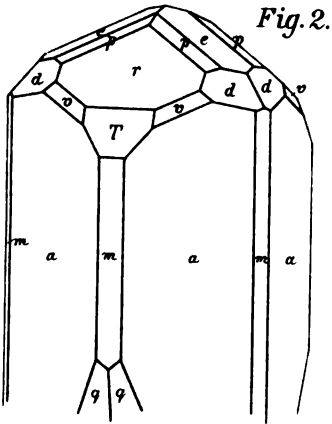
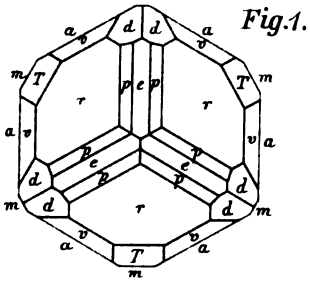


Fig.5.







S. Stevanović, Covellin.

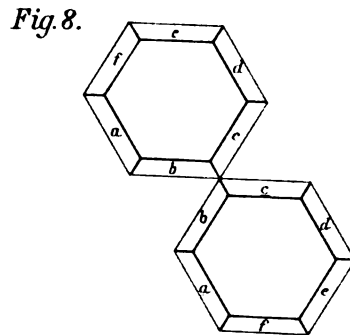
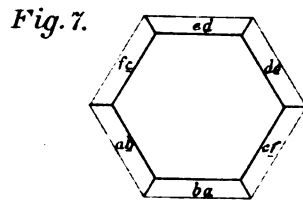
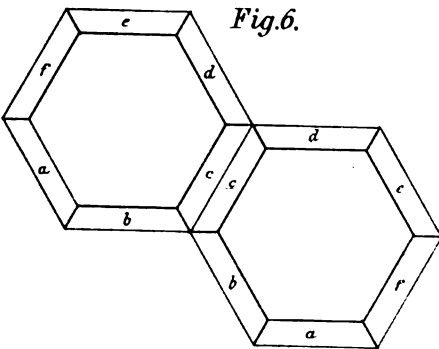
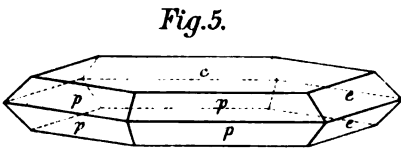




Fig. 1<sup>a</sup>.

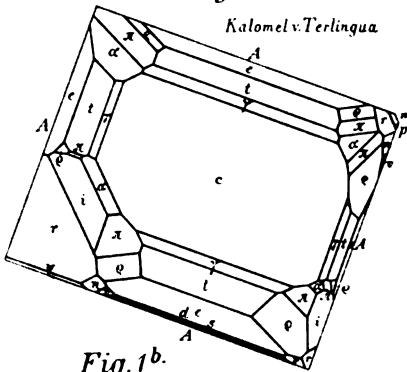


Fig. 1<sup>b</sup>.

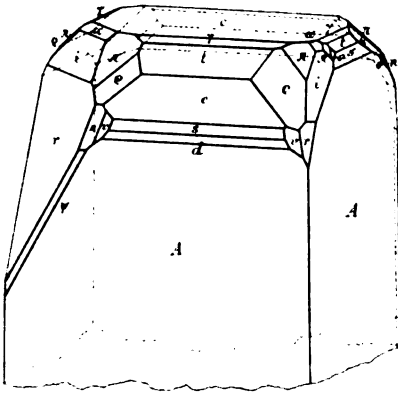


Fig. 2<sup>a</sup>.

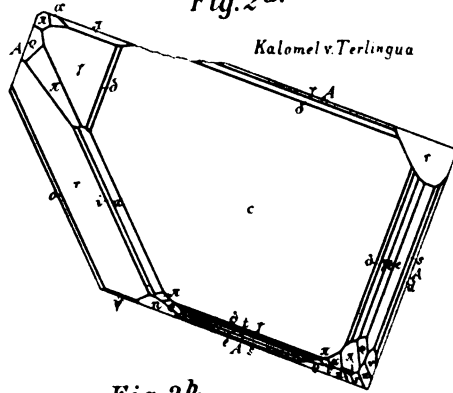
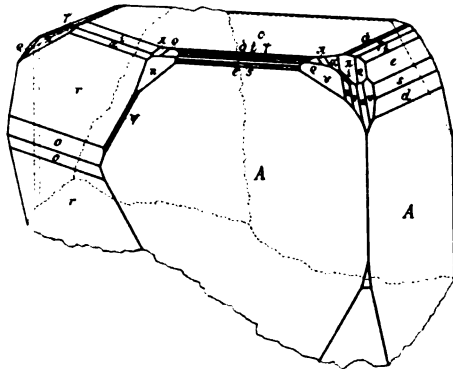


Fig. 2<sup>b</sup>.



Kalomel v. Avala

Fig. 5<sup>a</sup>.

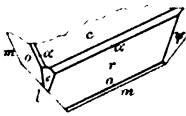


Fig. 5<sup>b</sup>.

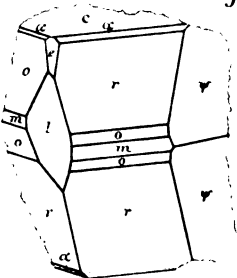


Fig. 6. Kalomel v. Avala.

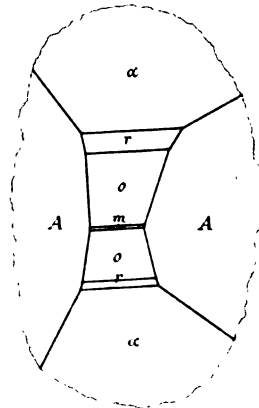
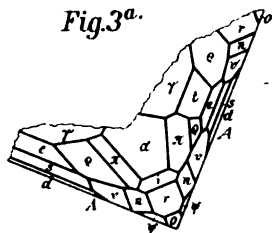






Fig. 3<sup>a</sup>.



Kalomel v. Terlingua

Fig. 4<sup>a</sup>.

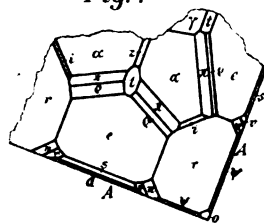


Fig. 3<sup>b</sup>.

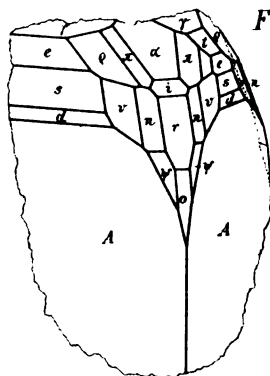


Fig. 4<sup>b</sup>.

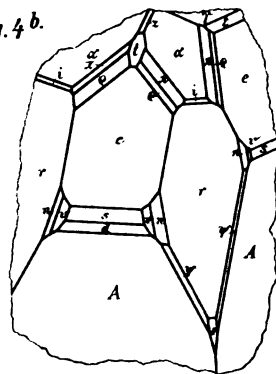


Fig. 7.

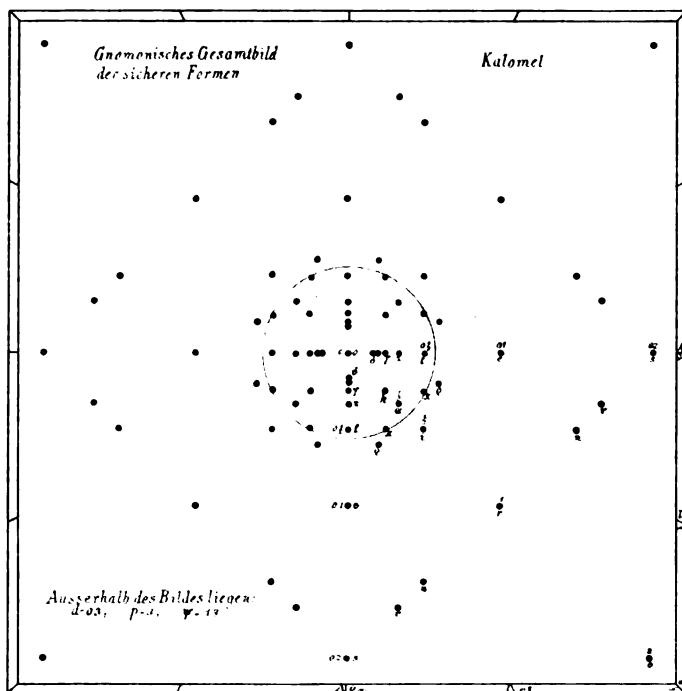




Fig. 3.

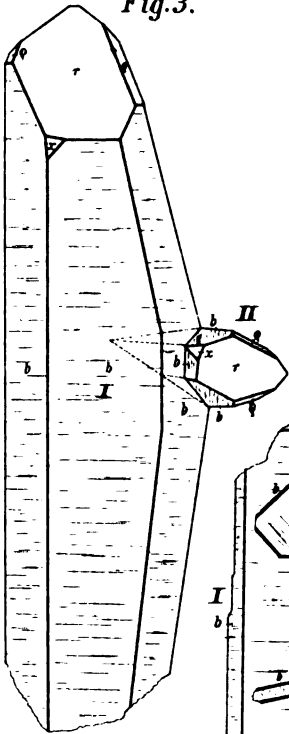


Fig. 2.

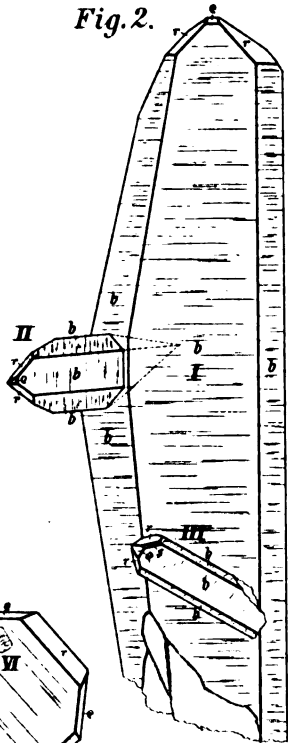


Fig. 1.

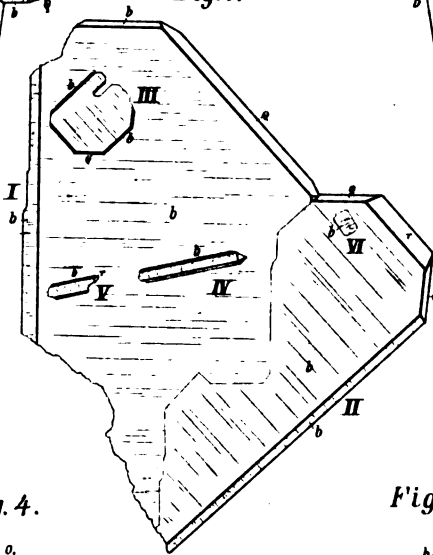


Fig. 4.

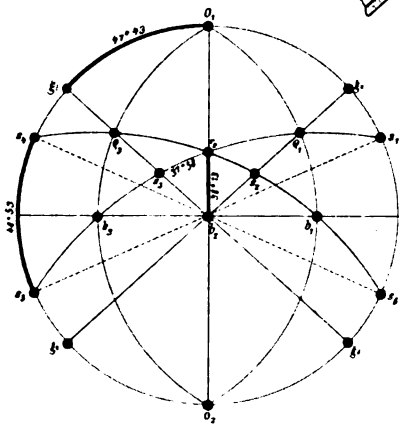
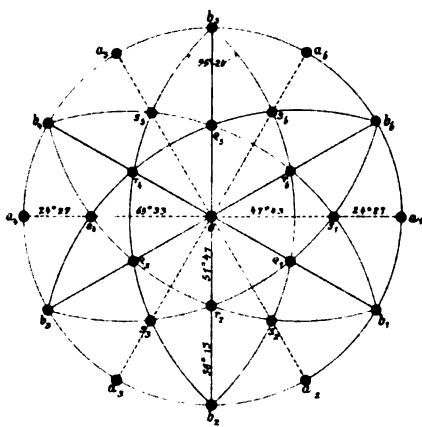


Fig. 5.



Aut. del.

Lith. Schell & Co. München.



Fig. 3.

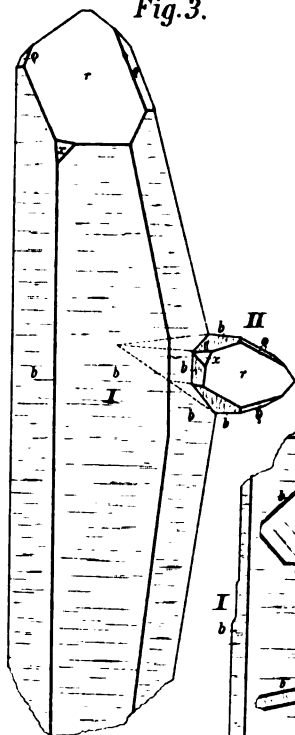


Fig. 2.

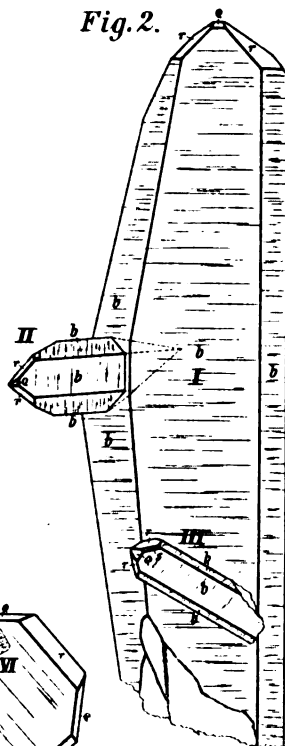


Fig. 1.

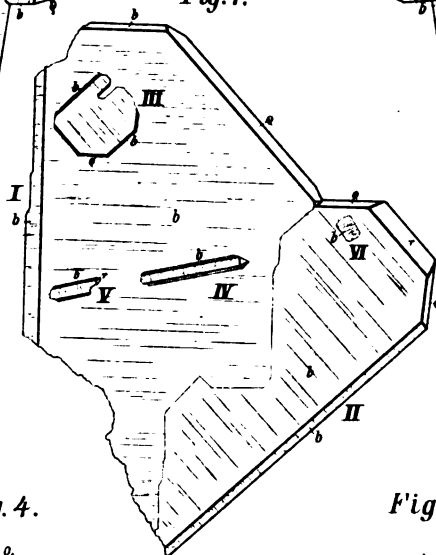


Fig. 4.

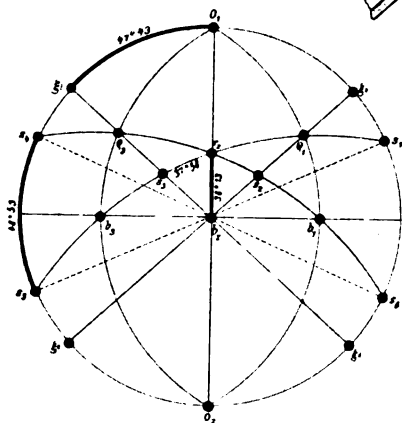
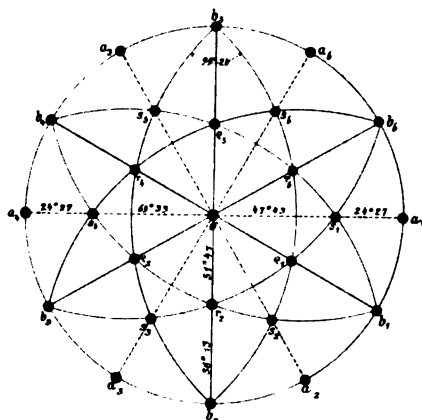


Fig. 5.



Aut. del.



## XXXII. Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen.

Von

V. Moritz Goldschmidt in Kristiania.

(Hierzu Taf. X und 1 Textfigur.)

---

Bekanntlich gehören die Mineralien der seltenen Erden und Metallsäuren zu denjenigen, die mineralogischen Untersuchungen die größten Schwierigkeiten entgegensetzen.

Die relative Seltenheit meßbarer Krystalle, die durch metamikte Umlagerung bedingte optische Isotropie, sowie die (im Verhältnis zu der gegenseitigen Ähnlichkeit der verschiedenen Species) starken Schwankungen in Farbe und spezifischem Gewicht machen in vielen Fällen eine sichere Diagnose der betreffenden Mineralien ohne eine quantitative chemische Analyse unmöglich.

Die Schwierigkeit derartiger Analysen bringt es nun mit sich, daß dieselben nur relativ selten ausgeführt werden, wodurch wir über das Vorkommen der betreffenden Species sehr unvollkommen unterrichtet sind.

Nach der Entdeckung der Radioaktivität von Uran oder Thorium enthaltenden Mineralien lag es nahe, diese direct von der chemischen Zusammensetzung abhängige Eigenschaft als Hilfsmittel zur Bestimmung zu benutzen.

Hierzu sind jedoch zwei Bedingungen erforderlich:

- 1) Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Radioaktivität mußte ausgearbeitet werden.
- 2) Die quantitative Beziehung zwischen der Radioaktivität und der chemischen Zusammensetzung der Mineralien muß bekannt sein.

Beide Bedingungen können als erfüllt angesehen werden.

Was die erste angeht, so wurden seit Entdeckung der Radioaktivität zahlreiche Versuche gemacht, die Radioaktivität von Mineralien zu messen. Es wurden hierzu vier verschiedene Methoden benutzt.

a) Die Einwirkung der Mineralien auf die photographische Platte wurde untersucht. Diese von Mineralogen recht häufig auch diagnostisch benutzte Methode ist schwerfällig und zu quantitativen Bestimmungen sehr ungeeignet.

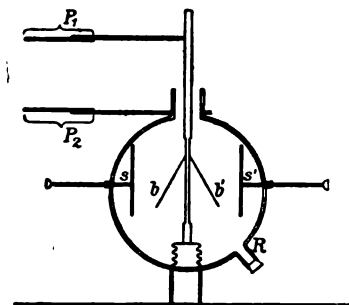
b) Wohl die genaueste Methode ist die Untersuchung der von einer Lösung des Minerals entwickelten Emanation. Diese Methode wurde besonders von Boltwood<sup>1)</sup> und Strutt<sup>2)</sup> benutzt und ermöglicht die quantitative Bestimmung von Uran und Thorium. Zur Benutzung als mineralogisches Hilfsmittel ist diese Arbeitsweise jedoch wenig geeignet, da dieselbe kostspielige Nebenapparate (Quecksilberluftpumpe) verlangt, und da außerdem jede Bestimmung recht viel Zeit in Anspruch nimmt. Außerdem wird man von der inducierten Radioaktivität gehindert, mehrere Bestimmungen kurz nach einander auszuführen.

c) Die Methode von Eve<sup>3)</sup>, die Radioaktivität durch Messung der  $\gamma$ -Strahlen zu bestimmen, dürfte im Princip für mineralogische Untersuchungen sehr geeignet sein, doch setzt dieselbe in ihrer bisher gebrauchten Form voraus, daß größere Mengen des zu untersuchenden Materials (einige 400 g) zur Verfügung stehen.

d) Häufig angewandt wurde die Messung der  $\alpha$ -Strahlung des gepulverten Minerals. Diese Methode, welche zuerst von M. und Mme. Curie benutzt wurde, gab bei den älteren Versuchsanordnungen Resultate, die wohl wegen zu großer Dicke der strahlenden Schicht, quantitativ schwierig zu deuten waren.

Erst als McCoy<sup>4)</sup> die  $\alpha$ -Strahlung relativ dünner Schichten von radioactiven Mineralien untersuchte, wurden übersichtliche Resultate erhalten<sup>5)</sup>.

Mich selbst beschäftigten seit Ende 1906 Versuche, die Radioaktivität von Mineralien zu messen. Die von mir am günstigsten befundene Versuchsanordnung stimmt in allem Wesentlichen mit der von McCoy beschriebenen (mir damals aber unbekannten) überein. Der einzige Unterschied von Belang ist, daß die von mir für mineralogische Zwecke am geeignetsten gehaltene Schichtdicke immerhin etwas größer ist als die von McCoy für physikalische Zwecke benutzte. Der Apparat



1) Bertram B. Boltwood, Engin. and Mining Journ. 77, 756. Referat Chem. Centralbl. 1904, 2, 88. — Am. Journ. Science (Silliman) 18, 97. Ref. Chem. Centralbl. 1904, II, 822. — Phil. Mag. [6] 9, 599. Ref. Chem. Centralbl. 1905, I, 1307.

2) Strutt, Proc. Roy. Soc. 1903, A, 76, 88. Ref. Chem. Centralbl. 1903, II, 163.

3) A. S. Eve, Am. Journ. Science (Silliman) 22, 4 u. 477. Ref. Chem. Centralbl. 1906, II, 666 und 1907, I, 646.

4) McCoy, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 37, 2644.

5) Messungen der Radioaktivität von Mineralien wurden auch von Victor Achter (Karlsbad 1905) ausgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate stimmen zum Teil mit den weiter unten zu besprechenden Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Radioaktivität der Mineralien.



bestand aus einem Aluminiumblatt-Elektroskop (s. die schematische Zeichnung), ähnlich den von Günther & Tegetmayer gelieferten. Die Aluminiumblätter  $bb'$  standen in leitender Verbindung mit einer kreisförmigen Kupferplatte  $P_1$ ; eine gleich große parallele Kupferplatte  $P_2$  befand sich 44 mm unter  $P_1$  und war in leitender Verbindung mit der Erde. Ist nun das Elektroskop geladen, und bringt man eine radioactive Substanz zwischen  $P_1$  und  $P_2$ , so wird die Entladung des Elektroskops durch die Ionisierung der Luft beschleunigt, und diese Beschleunigung ist uns ein Maß für die Radioaktivität. Bei meinen Versuchen wurde je 4 g des betreffenden, fein gepulverten Minerals möglichst gleichmäßig<sup>1)</sup> auf einer flachbodigen runden Kupferschale verteilt. Diese Schalen wurden dann auf die Platte  $P_2$  gestellt. Der innere Durchmesser der Schalen betrug 37,2 mm, die innere Höhe der cylindrischen Seitenwände 3,5 mm.

Solcher Schalen besitzt man am besten vier oder fünf, um Messungen verschieden stark radioactiver Substanzen, unbehindert durch inducierte Activität der Schalen, unmittelbar hinter einander ausführen zu können.

Bei meiner Anordnung kommen etwa 0,09 g Substanz auf 1 cm<sup>2</sup> strahlende Oberfläche. Bei Mc Coys Messungen kamen nur 0,013 g Substanz auf jeden cm<sup>2</sup>. Bei meinen Versuchen ist daher der Fehler, welcher durch die Verschiedenheit der Absorptionscoefficienten für  $\alpha$ -Strahlen hervorgerufen wird, größer als bei Mc Coys Anordnung.

Was mich dazu bewogen hat, trotzdem 0,09 g per cm<sup>2</sup> zu benutzen, waren Versuche, die ich anstellte, um den durch ungleichmäßige Verteilung entstehenden Fehler zu bestimmen. Es ergab sich, als ich die Substanzmenge von 0,0009 g per cm<sup>2</sup> bis 0,09 g per cm<sup>2</sup> variierte, daß es sehr schwierig und zeitraubend ist, das gepulverte Mineral gleichmäßig zu verteilen, sobald die angewandte Menge erheblich unter 0,09 g per cm<sup>2</sup> liegt<sup>2)</sup>.

Bei Anwendung geringer Substanzmengen ergaben sich aus diesem Grunde mitunter erhebliche Differenzen bei Wiederholung der Messungen.

Ich hatte nun die Wahl zwischen zwei Fehlerquellen. Bei Anwendung äußerst dünner Schichten bekam ich durch ungleichmäßige Verteilung Fehler, deren Größe zufällig war, beim Arbeiten mit Schichten von 0,09 g per cm<sup>2</sup> war der Fehler bedingt durch den Absorptionscoefficienten, den das betreffende Mineral für  $\alpha$ -Strahlen hatte. Im zweiten Falle ist also der Fehler eine für das betreffende Mineral charakteristische Constante. Daß

1) Die gleichmäßige Verteilung der Substanz gelingt sehr schön bei Anwendung eines gänzlich trockenen Parallelepipedes aus Glas. Durch vorsichtiges Drücken mit einem solchen erhält man eine sehr ebene Oberfläche.

2) Die von Boltwood und Mc Coy später angewandte Methode, die zu untersuchende Substanz in Chloroform zu suspendieren und diese Suspension auf einer Metallschale eintrocknen zu lassen, ist zwar für physikalische Arbeiten sehr geeignet, für den vorliegenden Zweck dagegen recht umständlich.

dieser Fehler übrigens nicht sehr bedeutend sein kann, ergibt sich aus der guten Übereinstimmung, die, wie ich zeigen werde, zwischen berechneter und experimentell gefundener Radioaktivität stattfindet.

Von dem Elektroskop ist weiter zu erwähnen, daß Schieber  $S$  und  $S'$  vorhanden sind, um die Aluminiumblätter bei Transport zu arretieren. Ein Ansatzrohr  $R$  dient zum Trocknen mittels Natrium. Die Ladung des Elektroskops geschah mit einem geriebenen Hartgummistab.

Zum Schutze gegen äußere Einflüsse befand sich das ganze Elektroskop in einem cylindrischen Behälter aus Weißblech; die innere Höhe desselben betrug 28 cm, eben so groß war der innere Durchmesser. Der Behälter hatte einen abnehmbaren Deckel. Zwei kleine, einander gegenüber angebrachte Glasfenster ermöglichten die Beobachtung der Aluminiumblätter. Der Apparat wurde mir nach meinen Angaben sehr befriedigend vom Mechaniker des physikalisch-chemischen Instituts in Freiburg i. Br. ausgeführt. Die Ablesungen machte ich auf folgende Weise.

Das Bild einer an der Wand befestigten willkürlichen Scala wurde durch eine Linse stark verkleinert auf die Ebene der Aluminiumblätter projiziert. Mit einem Ablesefernrohre konnte ich nun die Bewegung der Aluminiumblätter auf der Scala parallaxenfrei beobachten. Zu den Messungen wurde nur das eine Aluminiumblatt benutzt, dessen scharfe Kante durch Drehung des Elektroskops genau auf das Fernrohr gerichtet war. Um Fehler zu vermeiden, wurde bei den Ablesungen stets dasselbe Stück der Scala benutzt.

Als Einheit benutzte ich die Radioaktivität von reinem  $U_3O_8$ , Kahlbaum. Eine chemische Prüfung ergab, daß Verunreinigungen nur in minimaler Menge zugegen waren.

Von diesem  $U_3O_8$  wurde 1 g möglichst gleichmäßig auf einer der beschriebenen Kupferschalen ausgebreitet. Ein solches Einheitspräparat braucht man nicht zu jeder Untersuchung von neuem abzuwägen, da es seine Radioaktivität in absehbarer Zeit nicht merkbar verändert, so lange die gleichmäßige Verteilung nicht durch starke Erschütterungen gestört wird. Zum Schutze gegen Staub genügt es, die Schale mit einem Uhrglase zu bedecken. Ein Beispiel wird die Haltbarkeit derartiger Einheitspräparate zeigen.

Den 40. VI. 07 maß ich ein sehr unreines altes Präparat von  $U_3O_8$ , welches sich in der Sammlung des chemischen Laboratoriums vorfand.

Sowohl von diesem Präparate wie von dem Kahlbaumschen wurden vier verschiedene Ablesungen gemacht und aus diesen der Durchschnitt genommen. Hierbei ergab sich für das unreine  $U_3O_8$  eine Aktivität = 0,740.

Am 5. XII. 07 wurde das unreine  $U_3O_8$ , welches inzwischen, mit einem Uhrglase bedeckt, im Arbeitsraume aufbewahrt worden war, gemessen.

Als Durchschnitt von sechs Ablesungen des unreinen Oxydes und fünf

Ablesungen des reinen  $U_3O_8$  ergab sich für das unreine Oxyd eine Aktivität von 0,725.

Wenn man nun bedenkt, daß unmittelbar nach einander gemachte Ablesungen mitunter Differenzen von mehreren Procenten zeigten, so muß die Constanz der Radioaktivität eines derartig aufbewahrten Präparates von  $U_3O_8$  als genügend angesehen werden.

Um die Stärke der Radioaktivität eines Mineralen zu finden, bestimmte ich mittelst eines Chronoskopes die Zeit  $T$ , welche das Aluminiumblatt brauchte, um während der Entladung des Elektroskopes ein gewisses Stück der Scala zurückzulegen.

Diese Zeit  $T$  ist jedoch nicht ausschließlich eine Function der Radioaktivität des zu untersuchenden Körpers, da sich das Elektroskop infolge der spontanen Ionisation der Luft, sowie unter dem Einflusse von Isolationsfehlern von selbst langsam entladet. Aus der beobachteten Zeit  $T$  muß man deshalb einen von diesem Fehler corrigierten Wert  $T_k$  finden. Dies geschieht nach der bekannten Formel:

$$T_k = \frac{T}{1 - \frac{T}{A}},$$

worin  $A$  die Zeit bedeutet, welche das Aluminiumblatt ohne Anwendung einer radioactiven Substanz braucht, um die betreffenden Scalenteile zurückzulegen. Für den benutzten Apparat ist  $A$  praktisch eine Constante, so lange die Versuchsanordnung dieselbe ist.

Um jedoch eventuelle Verunreinigungen des Apparates durch radioactive Substanzen oder ein Feuchtwerden der Isolationen feststellen zu können ist es zweckmäßig, den aus mehreren Beobachtungen erhaltenen Durchschnittswert für  $A$  ab und zu durch Controllversuche wieder festzustellen. Für Messungen stark radioactiver Mineralien (etwa mit einem Urangehalte von über 4%) spielt die Genauigkeit von  $A$  nur eine geringe Rolle, da bei diesen der Bruch  $\frac{T}{A}$ , welcher die Größe der Correction  $= T_k - T$  bestimmt, sehr klein ist.

Bei Untersuchungen schwach radioactiver Mineralien, wie etwa Orthit, muß man  $A$  am Tage der Messung neu bestimmen.

Hat man nun für ein Mineral den Wert  $T_k$  bestimmt, so findet man die Radioaktivität  $R$  des Mineralen aus der Gleichung:

$$R = \frac{t_k}{T_k}.$$

Hier ist  $t_k$  derjenige Wert von  $T_k$ , den man erhält, wenn man die gewählte Einheit, also reines  $U_3O_8$ , als radioactive Substanz mißt.

Den Wert  $t_k$  und also auch  $t^1$ ) kann man als constant betrachten.

1)  $t$  ist gleich  $T$  für  $U_3O_8$ .

Es ist jedoch zweckmäßig,  $t$  bei Beginn jeder Messungsreihe von neuem zu bestimmen, da die Empfindlichkeit des Apparates (wohl infolge von Oxydation der Kupferplatte  $P_1$ ) innerhalb geringer Grenzen variieren kann. Diese Bestimmung von  $t$  nimmt nicht viel Zeit in Anspruch, da man sich ein für allemal eine Einheitsschale mit  $U_3O_8$  herstellen kann.

Als die Empfindlichkeitsgrenze des Apparates kann man diejenige kleinste Uranmenge bezeichnen, deren Gegenwart in einem Minerale noch eine quantitativ bestimmbare Radioaktivität hervorbringt. Diese Empfindlichkeit läßt sich aus den Constanten  $A$  und  $t_k$  auf folgende Weise berechnen.

Wenn die Radioaktivität noch genau meßbar sein soll, so muß für das betreffende Mineral die Größe  $A - T$  ein merkbarer Bruchteil von  $A$  sein, etwa  $A - T = \frac{A}{4}$ .<sup>1)</sup> Nun können wir aus der Gleichung zwischen  $A$ ,  $T$  und  $T_k$  einen Wert für  $T$  ausgedrückt in  $T$  und  $A$  finden. Hieraus ergibt sich:

$$A - \frac{T_k}{1 + \frac{T_k}{A}} = \frac{A}{4},$$

woraus folgt:

$$T_k = 3A.$$

Nun läßt sich, wie ich im folgenden zeigen werde,  $T_k$  aus  $t_k$  berechnen, wenn man weiß, wieviel Procent  $U_3O_8$  das Mineral enthält. Bezeichnet man den Procentgehalt des Mineralen an  $U_3O_8$  als  $p_{U_3O_8}$ , so besteht die Beziehung:

$$T_k = \frac{100}{p_{U_3O_8}} \cdot \frac{t_k}{K_U},^{2)}$$

also

$$3A = \frac{100}{p_{U_3O_8}} \cdot \frac{t_k}{6},$$

$$p_{U_3O_8} = \frac{100}{18} \cdot \frac{t_k}{A}.$$

Die geringste auf diese Weise quantitativ bestimmbare Radioaktivität eines Mineralen entspricht also etwa  $\left(\frac{100}{18} \cdot \frac{t_k}{A}\right) \% U_3O_8$ . Die Empfindlichkeit des Apparates beruht also, wie auch direct einleuchtend ist, auf den Größen  $t_k$  und  $A$ .

Man muß deshalb einerseits für gute Isolationen am Elektroskope sorgen, um  $A$  nicht unnötig zu verkleinern, andererseits muß man bei den

1) Die gewählte Empfindlichkeitsgrenze  $A - T = \frac{A}{4}$  entspricht den praktischen Erfahrungen, die ich bei meinen Messungen gemacht habe.

2)  $K_U$  ist eine Constante, deren Wert wir, wie weiter unten folgt, gleich 6 setzen können.

Messungen mit nicht zu geringen Substanzmengen arbeiten, um  $t_k$  nicht zu vergrößern. Wünscht man mit sehr dünnen Schichten activer Substanz zu arbeiten, so muß man dieselbe auf einer relativ großen Fläche verteilen.

Bei meiner Versuchsanordnung war  $A$  etwa 2400" und  $t_k$  etwa 60".

Die Empfindlichkeitsgrenze meines Apparates war also:

$$\left( \frac{100}{18} \cdot \frac{60}{2400} \right) \% U_3O_8 = \text{ca. } 0,14 \% U_3O_8.$$

Mehr oder weniger genaue Schätzungen der Radioaktivität können natürlich auch unterhalb dieser Grenze vorgenommen werden.

An dieser Stelle mögen auch einige praktische Winke ihren Platz finden.

1) Bei genauen Messungen der Radioaktivität sehr uranreicher Mineralien, wie etwa Uraninit, bemerkt man mitunter, daß die Radioaktivität kurz nach dem Pulvern geringer ist, als einige Tage darauf. Dies kommt daher, daß beim Pulvern (Reibungswärme) mitunter Radiumemanation ausgetrieben wird, die jedoch nach einigen Tagen wieder ersetzt wird. Der zuletzt erhaltene (und constant bleibende) Wert für die Radioaktivität ist natürlich der richtige. Die aus dieser Quelle stammenden Fehler betragen jedoch höchstens einige Procent der Gesamtactivität; bei uranarmen Mineralien können diese Fehler stets vernachlässigt werden.

2) Hat man mehrere Messungen unmittelbar nach einander auszuführen, so beginne man mit der mutmaßlich am schwächsten radioactiven Substanz, um Fehler durch inducierte Radioactivität zu vermeiden. Aus demselben Grunde ist es vorteilhaft, sich bei genauen Messungen sehr schwach radioactiver Substanzen stets einer speciellen Schale zu bedienen, welche man niemals in Berührung mit stark radioactiven Mineralien bringt.

Diese Fehler durch inducierte Radioactivität spielen jedoch keine bedeutende Rolle; bei meinen Untersuchungen erreichten dieselben niemals meßbare Größe.

3) Liegen von dem zu untersuchenden Mineral geringere Mengen als 1 g vor, so kann man die Messung in der Weise vornehmen, daß man das Gewicht des gepulverten Mineralen bestimmt und hierauf fein gepulverten Quarzsand hinzufügt, bis die Menge von 1 g erreicht ist. Man bestimmt nun die Radioactivität dieses gut gemischten Gemenges und kann hieraus die Radioactivität von 1 g des reinen Mineralen berechnen<sup>1)</sup>, da der Quarzsand selbst ja inactiv ist.

Im folgenden werde ich meine Arbeitsmethode an einem Beispiele erläutern.

1) McCoy's Messungen (Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 2644), welche an Gemengen von Uranacetat und Quarz gemacht wurden, zeigen, daß dies erlaubt ist.

Als solches wählte ich Uranothorit von Svinør bei Lindesnæs, Norwegen.

Die rotbraunen Krystalle hatten ein spezifisches Gewicht von 4,47 und gaben bei einer qualitativen chemischen Untersuchung starke Uranreactionen. Das Mineral wurde gepulvert und 4 g (auf einer Trierwage abgewogen) möglichst gleichmäßig auf einer der erwähnten Kupferschalen verteilt.

Die Bestimmung von  $A$  ergab  $A = 2820''$ .

Mit 4 g reinem  $U_3O_8$  wurde  $t$  bestimmt.

Ich erhielt folgende Werte für  $t$ :

$$58,0'', 57,9'', 59,0'', 58,3''.$$

Durchschnittswert für  $t = 58,3''$ ,  $t_k = 59,530''$ .

Mit dem Uranothorit erhielt ich folgende Werte für  $T$ :

$$48,6'', 48,2'', 47,8'', 48,5''.$$

Durchschnittswert für  $T = 48,28''$ ,  $T_k = 49,424''$ .

Berechnet man nun die Radioaktivität  $R$  des Uranothorits aus den Werten für  $T$ ,  $t$  und  $A$ , so erhält man:

$$R = \frac{t_k}{T_k} = \frac{59,530}{49,424} = 1,212.$$

Einige Stunden darauf wurde von neuem eine Portion des Uranothorits abgewogen und möglichst gleichmäßig verteilt.

Es wurden folgende Messungen gemacht:

$$A = 2760''.$$

Für  $t$  erhielt ich die Werte:

$$57,9'', 58,0''.$$

Durchschnitt für  $t = 57,95''$ ,  $t_k = 59,493''$ .

Mit dem Uranothorit erhielt ich für  $T$ :

$$47,8'', 47,3'', 48,3'', 47,7'', 47,4''.$$

Durchschnitt für  $T = 47,7''$ ,  $T_k = 48,539''$ .

$$\text{Hieraus ergibt sich } R = \frac{59,493}{48,539} = 1,220.$$

Drei Tage später wurde der Uranothorit von neuem abgewogen und seine Radioaktivität gemessen. Ich erhielt folgende Werte:

$$A = 2640''.$$

Die Bestimmungen für  $t$  ergaben:

$$58,9'', 58,7'', 57,5'', 57,7''.$$

Durchschnitt für  $t = 58,2''$ ,  $t_k = 59,542''$ .

Mit dem Uranothorit erhielt ich für  $T$ :

$$47,9'', 48,2'', 47,6'', 47,7'', 47,6''.$$

Durchschnitt:  $T = 47,8''$ ,  $T_k = 48,682''$ .

Hieraus ergibt sich  $R = \frac{59,542}{48,682} = 1,222$ .

Ich habe dieses Beispiel so ausführlich gebracht, um die gute Übereinstimmung zu zeigen, die zwischen den verschiedenen erhaltenen Werten für  $R$  herrscht. Die Fehler, die durch Ungleichmäßigkeiten in der Verteilung des Minerals hervorgerufen werden, treten gänzlich zurück. Es ist im allgemeinen nicht notwendig, so zahlreiche Messungen, wie in diesem Beispiele angegeben, zur Bestimmung von  $R$  zu machen. Für die später zu erwähnenden mineralogischen Zwecke dürfte es genügen, eine Abwägung des Minerals zu machen, und der Berechnung von  $R$  zwei Ablesungen von  $t$ , zwei bis vier Ablesungen von  $T$  und einen Durchschnittswert von  $A$  zugrunde zu legen.

Wie man sieht, gehört die Messung der Radioaktivität zu den aller-einfachsten physikalischen Bestimmungen an Mineralien und nimmt kaum mehr Zeit in Anspruch, als etwa die Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Im folgenden werde ich eine kurze Übersicht über die Beziehungen geben, die zwischen der chemischen Zusammensetzung eines Minerals und der Radioaktivität desselben bestehen.

Es ist eine seit der Entdeckung der Radioaktivität bekannte Tatsache, daß das Vorkommen derselben bei Mineralien stets mit einem Gehalte an Uran oder Thorium verknüpft ist. Schon die Untersuchungen des Ehepaares Curie, welche zur Auffindung des Radiums führten, zeigten jedoch, daß die Radioaktivität der Mineralien stärker ist, als man nach dem Vergleiche mit künstlichen Uranverbindungen erwarten sollte. Als Ursache dieser auffälligen Erscheinung stellte sich heraus, daß in den uranhaltigen Mineralien stets Actinium, Radium, sowie deren radioactive Zerfallsproducte vorkommen.

Als nun die Theorie aufgestellt wurde, daß Radium und Actinium selbst Zerfallsproducte des Urans seien, schritt man dazu, die relativen Mengenverhältnisse des Urans und seiner radioactiven Begleiter in Mineralien zu untersuchen.

Man mußte nämlich, unter der berechtigten Voraussetzung, daß Uran viel langsamer zerfalle als seine radioactiven Producte, erwarten, daß sich in Uranmineralien, die ein gewisses Alter erreicht hatten, ein radioactives Gleichgewicht einstellen würde. Von jedem, selbst weiter zerfallenden Producte könnte dann nur eine bestimmte, dem vorhandenen Urangehalte proportionale Menge gleichzeitig vorhanden sein. Diese maximale Menge eines weiter zerfallenden Zerfallsproductes ist dadurch gekennzeichnet, daß in gleichen Zeiten die neu gebildeten und die weiter zerfallenden Mengen des Körpers einander compensieren.

Da nun das Uran und seine ersten Producte so langsam zerfallen, daß es in künstlichen Uranverbindungen praktisch genommen nur zum radioactiven Gleichgewichte zwischen Uran und seinem ersten Zerfallsproducte Uran  $X$  kommt, worauf die Activität sich constant hält, so muß man annehmen, daß die Radioactivität eines Uranminerals durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$R_{\text{Min}} = K_U \cdot R_U.$$

Hier bedeutet  $R_{\text{Min}}$  die Radioactivität des Uranminerals,  $R_U$  diejenige der dem Mineral entsprechenden Uranmenge, und  $K_U$  ist eine Constante, die größer als 1 sein muß.

Setzen wir die Radioactivität von reinem Uran als Einheit und nennen wir den Procentgehalt des Minerals an Uran  $p_U$ , so erhalten wir

$$100 R_{\text{Min}} = K_U \cdot p_U.$$

Daß dies wirklich der Fall ist, geht aus den eingehenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen<sup>1)</sup> von Boltwood, Mc Coy und Anderen mit Sicherheit hervor. Hier interessieren uns besonders Mc Coys Resultate, da seine Versuchsanordnung sehr nahe der meinigen entsprach. Mit derselben erhielt Mc Coy<sup>2)</sup>  $K_U = 5,7$ .

Bei der von mir angewandten Versuchsanordnung dürfte  $K_U$  etwas größer als 5,7 sein<sup>3)</sup>, wir werden im folgenden den abgerundeten Wert  $K_U = 6$  annehmen.

Dieselben Beziehungen finden zwischen dem Thoriumgehalte eines Minerals und seiner Radioactivität<sup>4)</sup> statt. Wir erhalten auch hier ein radioactives Gleichgewicht zwischen Thorium und dessen radioactiven Zerfallsproducten und erhalten wieder eine Gleichung der Form

$$100 R_{\text{Min}} = K_{Th} p_{Th},$$

worin  $p_{Th}$  die Anzahl Procente Thorium, die im Mineral vorhanden ist, angibt;  $K_{Th}$  ist eine Constante, die das Verhältniß der Radioactivität von (Thorium + dessen Producten) zu reinem Uran darstellt. Um nun die Radioactivität eines Minerals bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thorium und Uran zu

1) Boltwood, l. c. und Nature, May 25, 1904, 80. — Mc Coy, l. c. und Phil. Mag. [6] 11, 176. Ref. Chem. Centralbl. 1906, I, 437.

2) Mc Coy, Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 2654.

3) Bei Mc Coys Elektroskop betrug der Abstand der Platten  $P_1$  und  $P_2$  35 mm, während derselbe bei meiner Anordnung 44 mm beträgt. Da nun die  $\alpha$ -Strahlen des Urans etwas weniger durchdringend sind, als die der anderen radioactiven Substanzen, dürfte  $K_U$  bei meinen Versuchen etwas größer als 5,7 sein. In demselben Sinne wirkt der Unterschied der angewandten Schichtdicken.

4) Für Thoriummineralien sind diese Beziehungen besonders von Mc Coy und Ross, Boltwood und Dadourian untersucht worden. — Mc Coy und Ross, Am. Journ. Science (Silliman) 21, 433. Ref. Chem. Centralbl. 1906, II, 214. — Boltwood, Am. Journ. Science (Silliman) 21, 445. Ref. Chem. Centralbl. 1906, II, 215. — Dadourian, Am. Journ. Science (Silliman) 21, 427. Ref. Chem. Centralbl. 1906, II, 214.



berechnen, machen wir Gebrauch von dem Erfahrungssatze, daß sich die Radioaktivitäten mehrerer gleichzeitig vorhandener radioactiver Substanzen addieren.

Dann erhalten wir die Gleichung

$$100 R_{\text{Min}} = K_U \cdot p_U + K_{Th} \cdot p_{Th}.$$

(Diese Gleichung findet sich schon bei Boltwood, Am. Journ. Science (Silliman) 21, p. 445.)

Da es jedoch bei den Messungen zweckmäßig ist,  $U_3O_8$  als Einheit statt reinem Uran zu nehmen, so bekommen wir (da  $U_3O_8$  einen Urangelalt von 84,88% ( $U = 239,5$ ) hat)

$$100 \cdot 0,8488 \cdot R_{\text{Min}} = K_U p_U + K_{Th} p_{Th}.$$

Nun können wir  $K_U = 6$  setzen und dann erhalten wir, da nach Mc Coy<sup>1)</sup>  $\frac{K_U}{K_{Th}} = \frac{3280}{953}$ ,

$$84,88 R_{\text{Min}} = 6 p_U + 1,743 p_{Th}$$

oder  $R_{\text{Min}} = 0,07069 \cdot p_U + 0,02054 p_{Th}.$

In dieser Gleichung, die wir als Ausgangspunkt in den folgenden Betrachtungen nehmen werden, ist  $R_{\text{Min}}$ , wie schon erwähnt, die Radioaktivität des Minerals verglichen mit reinem  $U_3O_8$  als Einheit, unter den von mir angegebenen Versuchsbedingungen;  $p_U$  und  $p_{Th}$  sind die Procentgehalte des Minerals an  $U$  und  $Th$ .

Diese Gleichung, die für alle radioactiven Mineralien<sup>2)</sup>, abgesehen von gewissen recenten Bildungen, gilt, ist jedoch bei meiner Versuchsanordnung, die den Absorptionscoefficienten des Minerals nicht gänzlich eliminiert, nur annähernd gültig. Die Genauigkeit der Gleichung wird auch dadurch vermindert, daß für  $K_U$  und  $K_{Th}$  bis jetzt keine sehr genauen Bestimmungen vorliegen<sup>3)</sup>. Die aus diesen Gründen verursachten Fehler können jedoch nicht groß sein, denn wie ich zeigen werde, stimmen die bei zahlreichen Mineralien gemessenen und die aus der Zusammensetzung berechneten Werte für die Radioaktivität befriedigend überein.

Wie man aus der Gleichung

$$R_{\text{Min}} = 0,07069 \cdot p_U + 0,02054 p_{Th}$$

1) Mc Coy und Ross, l. c.

2) Ein Beispiel hierfür ist der oft citierte Pyromorphit von Issy l'Évêque in Frankreich (siehe Danne, Compt. rend. Jan. 1905). Auch die radioactiven Quellsedimente gehören hierher.

3) Nach Drucklegung dieser Abhandlung erschien im Chem. Centralbl. 1908, 1, 640 ein Referat zweier Arbeiten von Mc Coy und Ross (Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 1698—1718), wonach  $\frac{K_U}{K_{Th}} = \frac{3616}{1009}$ ; dadurch wird die von mir benutzte Gleichung verändert zu:  $R_{\text{Min}} = 0,07069 p_U + 0,04937 p_{Th}$ . Für die mineralogischen Anwendungen ist dieser Unterschied kaum von Belang.

ersieht, kann man durch eine Messung von  $R_{\text{Min}}$  nicht den Urangehalt  $p_U$  und den Thoriumgehalt  $p_{Th}$  des betreffenden Minerals finden, sondern man erhält eine unendliche Anzahl paarweise verknüpfter Werte von  $p_U$  und  $p_{Th}$ , die jedoch alle innerhalb gewisser Grenzen liegen, da die Summe von  $p_U$  und  $p_{Th}$  nach ihrer Definition zwischen 0 und 100 liegen muß. Nur in zwei Specialfällen ist die Gleichung eindeutig, nämlich wenn  $R_{\text{Min}} = 7,069$  oder  $R_{\text{Min}} = 0$ ; im ersten Falle enthält das Mineral 100 %  $U$  und 0 %  $Th$ , im zweiten Falle 0 %  $U$  und 0 %  $Th$ .

Will man die Bestimmung von  $R_{\text{Min}}$  als diagnostisches Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen benutzen, so muß man eine Anzahl verknüpfter Wertpaare von  $p_U$  und  $p_{Th}$  durch Rechnung bestimmen und die erhaltenen Zahlen mit den chemischen Analysen der in Betracht kommenden Mineralien vergleichen.

Nun ist die Berechnung einer größeren Anzahl Paare  $p_U$  und  $p_{Th}$  eine zeitraubende Arbeit und die erhaltenen Zahlen sind nicht sehr übersichtlich. Außerdem steht die Genauigkeit der Rechnung in keinem Verhältnisse zu der stets nur angenäherten Bestimmung von  $R_{\text{Min}}$ .

Um diese Übelstände zu vermeiden, habe ich eine graphische Darstellung der Beziehungen zwischen  $R_{\text{Min}}$ ,  $p_U$  und  $p_{Th}$  ausgearbeitet. Das Princip derselben ist das folgende:

Auf den positiven Axen  $x$  und  $y$  eines rechtwinkligen Koordinatensystems sind von Ursprung aus je 100 gleiche Teile aufgetragen.

Nun können wir auf der  $y$ -Axe die Procentgehalte eines Minerals an Uran auftragen, so daß jeder Teilstrich einem %  $U$  entspricht.

Auf der  $x$ -Axe tragen wir in derselben Weise den Gehalt an  $Th$  auf.

Um an Übersichtlichkeit zu gewinnen, können wir die Koordinaten statt  $x$  und  $y$  mit  $p_{Th}$  und  $p_U$  bezeichnen.

Betrachten wir nun ein Dreieck mit den Ecken ( $p_{Th} = 0$ ,  $p_U = 0$ ), ( $p_{Th} = 100$ ,  $p_U = 0$ ) und ( $p_{Th} = 0$ ,  $p_U = 100$ ), so sehen wir, daß innerhalb dieses Dreieckes jede Analyse eines Minerals, welches Uran, Thor oder beides gleichzeitig enthält, ihren Platz findet.

Andererseits können wir die durch eine Messung der Radioaktivität erhaltene Gleichung:

$$R_{\text{Min}} = 0,07069 p_U + 0,02054 p_{Th}$$

als Gleichung einer geraden Linie betrachten.

Die Axenabschnitte dieser Linie finden wir, indem wir abwechselnd  $p_U$  und  $p_{Th}$  gleich 0 setzen (physikalisch bedeutet dies, daß wir den Gehalt an Thorium respective Uran berechnen, der für sich allein die Radioaktivität des Minerals bedingen würde).

Die Axenabschnitte der Linie sind:

$$p'_U = \frac{R_{\text{Min}}}{0,07069} \quad \text{und} \quad p'_{Th} = \frac{R_{\text{Min}}}{0,02054}$$

Haben wir die Aktivität  $R_{\text{Min}}$  experimentell gefunden, so ist es leicht, die Axenabschnitte der Linie  $R_{\text{Min}} = 0,07069 p_U + 0,02054 p_{Th}$  zu berechnen. Ziehen wir nun eine gerade Linie durch die gefundenen Axenschnittpunkte, so wird ein Teil der Linie innerhalb des oben erwähnten Dreieckes fallen. Jeder Punkt auf der geraden Linie innerhalb des Dreieckes hat nun als Koordinaten zwei verknüpfte Werte von  $p_U$  und  $p_{Th}$ , und andererseits liegen alle Wertepaare von  $p_U$  und  $p_{Th}$ , welche einem Minerale die Radioaktivität  $R_{\text{Min}}$  erteilen können, auf einer geraden Linie, und zwar innerhalb des Dreieckes. Da nun alle Punkte auf dieser Linie gleiche Radioaktivität besitzen, können wir Linien dieser Art als »Linien constanter Radioaktivität« bezeichnen.

Für dieselben gilt der Satz: »Alle Linien constanter Radioaktivität sind unter einander parallel.« Beweis: Der Winkel  $\varphi$ , den diese Linien mit der positiven  $p_{Th}$ -Axe bilden, ist durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\text{tg } \varphi = \frac{\frac{R_{\text{Min}}}{0,07069}}{\frac{R_{\text{Min}}}{0,02054}} = \frac{0,02054}{0,07069};$$

$\text{tg } \varphi$  ist also unabhängig von der Größe des Wertes  $R_{\text{Min}}$ .

Dies ergibt eine einfache Construction der Linien constanter Radioaktivität. Man findet  $p'_{Th} = \frac{R_{\text{Min}}}{0,02054}$  und trägt von dort aus eine Linie auf, die mit der  $p_{Th}$ -Axe einen Winkel  $\varphi = 16^\circ 12'$  einschließt.

Will man nun diese graphische Darstellung bei der Bestimmung von Mineralien anwenden, so trägt man nach den vorhandenen chemischen Analysen der in Betracht kommenden Mineralien die Procentgehalte an Uran und Thorium in das Coordinatensystem ein. Jeder Analyse entspricht auf diese Weise ein Punkt; sind mehrere Analysen des betreffenden Mineralen vorhanden, so schließen diese Punkte im allgemeinen ein Gebiet ein.

Innerhalb dieses Gebietes können die Uran- und Thoriumgehalte des betreffenden Mineralen variieren. Je mehr Analysen des betreffenden Mineralen vorhanden sind, desto genauer ist die Umgrenzung dieses Gebietes.

Hat man nun die Radioaktivität desselben Mineralen gemessen und etwa  $R_{\text{Min}} = n$  gefunden, so muß die Linie constanter Radioaktivität, welche die Gleichung  $n = 0,07069 p_U + 0,02054 p_{Th}$  hat, das Gebiet des Mineralen schneiden oder darf sich wenigstens nur um den Betrag der möglichen Fehler<sup>1)</sup> von demselben entfernen.

1) Als Fehlerquellen kommen hier in Betracht: a) ungenaue Kenntnis des Variationsgebietes, bedingt durch eine ungenügende Anzahl chemischer Analysen; b) Ungenauigkeit in der experimentellen Bestimmung von  $R$ ; c) Vernachlässigung des Absorptionscoefficienten, sowie eventuell entweichender Emanation; d) Ungenauigkeit in den Werten von  $K_U$  und  $K_{Th}$ .

Ein Beispiel wird dies erläutern. Mit Bröggerit von Karlshus, Raade bei Moss, erhielt ich bei zwei Messungen an demselben Materiale:

$$R_{\text{Min}} = 4,988 \text{ und } R_{\text{Min}} = 4,950.$$

Hieraus ergab sich  $p'_U = 70,6$  und  $p'_U = 70,0$ .

Durchschnitt für  $p'_U = 70,3$ .

Nun variieren die Analysen des Bröggerits von Moss im Urangelhalte von ca. 65%—68%, während der Thoriumgehalt meistens zwischen 4%—7% schwankt. Zeichnet man die Linie constanter Radioaktivität für  $p'_U = 70,3$ , so sieht man, daß dieselbe gerade durch das betreffende Gebiet geht.

Hat man Uran- und Thoriumbestimmungen aus zahlreichen Analysen graphisch darzustellen, so nimmt es recht viel Zeit in Anspruch, das in den Analysen angegebene  $UO_2$ ,  $U_3O_8$  und  $UO_3$  in  $U$  und das  $ThO_2$  in  $Th$  umzurechnen.

Bedeutend weniger zeitraubend und für den vorliegenden Zweck völlig ausreichend ist es, diese Umrechnung graphisch vorzunehmen.

Zu diesem Zwecke befinden sich neben der beigegeführten graphischen Darstellung vier in je 100 gleiche Teile geteilte Maßstäbe. Der erste (mit der Bezeichnung  $U$ ,  $Th$ ) ist von derselben Länge wie die Abstände 0% bis 100%  $U$  und 0% bis 100%  $Th$  auf den Axen des Koordinatensystems. Der zweite (mit der Bezeichnung  $UO_2$ ) hat eine Länge von 88,2% des ersten, da  $UO_2$  88,2%  $U$  enthält. Der dritte (mit der Bezeichnung  $U_3O_8$ ) hat entsprechend eine Länge von 84,9% des ersten. Der vierte (mit der Bezeichnung  $UO_3$ ) hat entsprechend eine Länge von 83,3% des ersten. Der fünfte (mit der Bezeichnung  $ThO_2$ ) hat entsprechend eine Länge von 87,9% des ersten.

Ein Beispiel wird die Anwendung dieser graphischen Umrechnung erläutern. In einer Analyse von Bröggerit (Hofmann und Heidepriem, Ber. d. d. ch. Ges. 34, 914) ist angegeben  $UO_2 = 50,70\%$ ,  $UO_3 = 27,28\%$ ,  $ThO_2 = 4,66\%$ . Auf dem mit  $UO_2$  bezeichneten Maßstabe sticht man 50,7% mit dem Zirkel ab und trägt diese Länge auf dem Maßstabe  $U$ ,  $Th$  auf. Hier erhält man unter der Voraussetzung, daß die Teilung der Maßstäbe genau ausgeführt ist:

$$U = 44,7. \quad \text{Auf dieselbe Weise findet man aus } 27,3\% \text{ } UO_3 \quad U = 22,7$$

$$\text{Gesamturan} = 67,4.$$

Ebenso findet man aus  $ThO_2 = 4,66\%$ :  $Th = 4,1$ .

Diesem Bröggerit entspricht also ein Punkt mit den Koordinaten  $p_U = 67,4$  und  $p_{Th} = 4,1$ .

In der graphischen Darstellung Tafel X habe ich einige der wichtigsten Gruppen radioactiver Mineralien eingetragen<sup>1)</sup>. Die gestrichelten

<sup>1)</sup> Die hierzu angewandten Analysen entnahm ich dem Werke von Dr. J. Schilling: Das Vorkommen der »seltenen Erden« in Mineralien, sowie den Referaten seit 1903 im Chem. Centralblatt und dieser Zeitschrift. Einzelne Analysen stammen aus

Linien sind die Linien constanter Radioaktivität, erhalten durch Bestimmung von  $R$  an dem betreffenden Minerale. Wie man sieht, ist die Über-

Untersuchtes Mineral	Fundort	Gemessenes $R_{\text{Min}}$	Zu erwartendes $R_{\text{Min}}$
Uranpecherz	Przibram	4,34	ca. 2—5
„ I	Joachimsthal	3,89	- 2—5
„ II	„	3,56	- 2—5
„	?	3,52	- 2—5
Bröggerit I	Karlshus, Raade	4,97	4,7—4,9
„ II	„	4,85	4,7—4,9
Cleveit	Aaseland, Evje, Sætersdalen	4,34	ca. 3,9—4,5
Unreiner Uraninit	Övre Vass-Grube, Ryfylke	4,39	ca. 3,9—4,5
Gemenge von Uraninit und Thorit	Landsverk, Evje, Sætersdalen	3,44	ca. 1,5—4
Uranothorit	Svinør bei Lindesnæs	4,22	ca. 1,4—1,5
Mineral der Euxenit-Blomstrandingruppe I	Matrefjord, Folgefonn-Halbinsel	0,26	? } Siehe die letzte Fußnote
„ II	„	0,25	? }
Fergusonit	Berg, Raade	0,27	ca. 0,3 <sup>1)</sup>
„	Högtveit, Evje, Sætersdalen	0,19	ca. 0,1—0,5
Orthit	Flekkefjord	0,029	Spur 0,06 <sup>2)</sup>
Columbit	Karlshus, Raade	0,020	0—0,03 <sup>3)</sup>

W. C. Brögger: Die Mineralien der granitischen Pegmatitgänge des südlichen Norwegens, Videnskabs-Selskabets skrifter, math.-naturv. Kl. 1906, Nr. 6. Zwei Uranothoritanalysen entnahm ich der Arbeit von McCoy und Ross, Am. Journ. Science (Silliman) 21. (In dieser Arbeit wurden die Mineralien zwar als Orangit und Thorit bezeichnet, doch geht aus den angegebenen Analysen ihre Zugehörigkeit zum Uranothorit unzweifelhaft hervor.)

In meiner graphischen Darstellung habe ich die Mineralien der Euxenitgruppe nicht eingetragen, da die wenigen, bis jetzt an krystallographisch bestimmtem Material vorgenommenen Analysen keine genaue Begrenzung der starken Schwankungen im Uran- und Thoriumgehalte gestatten.

Ich habe es unterlassen, jeder einzelnen, auf der graphischen Darstellung als Punkt eingetragenen Analyse eine Literaturangabe beizufügen, um unverhältnismäßige Breite dieser Abhandlung zu vermeiden.

1) Diese Zahl ergibt sich aus der Analyse Blomstrands (mitgeteilt in W. C. Brögger, Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge, S. 36), die an Material derselben Localität gemacht ist.

2) Die meisten Orthitanalysen führen zu  $R_{\text{Min}}$  gleich ca. 0,02—0,03.

3) Die einzigen mir bekannten Angaben über das Vorkommen von Uran oder Thorium in Columbit sind: 1) Genth, diese Zeitschr. 19, 85. Derselbe fand in einem Columbit 0,18%  $UO_3$ . 2) Roy D. Hall und Edgar Smith erwähnen Uran als im Columbit vorkommende Base, Chem. Centralbl. 1905, II, 1161. 3) Hermann (Journ. f. pr. Chem. 1865, 95, 107) fand in sogenanntem Ilmen-Columbit 0,50%  $UO_2$ .

Im Falle des Columbites von Raade könnte die Radioaktivität auch von eingeschlossenem Bröggerit herrühren, da die beiden Mineralien zusammen vorkommen.

einstimmung mit der berechneten Lage der Linien für diagnostische Zwecke genügend.

Im der Tabelle auf S. 559 sind einige von mir ausgeführte Messungen von  $R_{\text{Min}}$  zusammengestellt.

Außer zur Bestimmung Uran oder Thorium enthaltender Mineralien kann man die Messung der Radioaktivität auch dazu benutzen, um aus einem Gemenge ähnlich aussehender Mineralien die gleichartigen Stücke, etwa zu chemischen Untersuchungen, zu isolieren. Sind die Unterschiede in der Radioaktivität der betreffenden Mineralien sehr groß, so ist es nicht nötig, die einzelnen Stücke zur Messung zu pulvern.

Ich konnte mich selbst von der Anwendbarkeit der Methode bei der Trennung etwa haselnußgroßer Körner von Columbit und Bröggerit überzeugen.

Was die weitere Ausarbeitung der Radioaktivitätsmessung als mineralogisches Hilfsmittel anbelangt, so dürfte es vielleicht zweckmäßig sein, die hier beschriebene Methode mit derjenigen von Eve<sup>1)</sup>, welche auf der Messung der  $\gamma$ -Strahlen beruht, zu combinieren.

Durch Messung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Strahlung eines Minerals erhalte man dann zwei von einander unabhängige Gleichungen der Form  $ap_U + bp_{Th} = c$ , aus denen man die beiden Unbekannten  $p_U$  und  $p_{Th}$  finden kann.

In der von mir angegebenen graphischen Darstellungsweise würde man dann zwei einander schneidende Systeme von Linien constanter Radioaktivität bekommen.

Der Schnittpunkt je zweier zu demselben Mineral gehörenden Linien würde dann  $p_U$  und  $p_{Th}$  als Coordinaten haben.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, Herrn Prof. Th. Hiortdahl dafür zu danken, daß er mir einen geeigneten Arbeitsraum für meine Untersuchungen liebenswürdigst zur Verfügung stellte. Dank schulde ich auch dem mineralogischen Institute<sup>2)</sup>, Herrn Prof. Dr. E. Poulsson, sowie der geologischen Landesanstalt und dem chemischen Laboratorium, welche mir mineralogisches Versuchsmaterial überließen.

Kristiania, 14. December 07.

1) Eve, l. c.

2) Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. W. C. Brögger erhielt ich aus der Institutssammlung nach Beendigung dieser Arbeit ein reichliches Material von zum Teil genau bekannter Zusammensetzung. Bei der Messung der Radioaktivität dieser Mineralien bestätigte sich die Anwendbarkeit dieses diagnostischen Hilfsmittels, wie ich später zeigen werde, vollkommen.

# XXXIII. Beiträge zur Krystallonomie der cyklischen Kohlenstoffverbindungen.

Von

**F. M. Jaeger** in Groningen (Holland).

(Mit 15 Textfiguren.)

Es sind im folgenden Untersuchungen angestellt worden an diversen cyklischen Kohlenstoffverbindungen und zwar zu sehr verschiedenen Zwecken. Die eingehende Untersuchung des Orthonitro- und Orthonitrosoacetanilides geschah, um einen neuen Beitrag zu liefern zu dem Problem der Formanalgie und Mischbarkeit im festen Zustande, wie es nach den kryoskopischen Untersuchungen über hierhergehörige Derivate geschehen ist<sup>1)</sup>. Wiederum hat es sich gezeigt, daß bei gewisser Analogie jedoch so große Verschiedenheiten der Krystallstructuren vorhanden sind, daß von isomorphotropen Beziehungen wohl keine Rede sein kann, während auch die binäre Schmelzcurve nur ein einfaches, zweiaxiges Diagramm mit gewöhnlichem eutektischem Punkte darstellt. Gleichzeitig hat eingehende mikroskopische Untersuchung gelehrt, daß das grüne Nitroso- und das gelbe Nitroderivat sich stets neben einander ausscheiden aus den binären Schmelzen und Lösungen in Alkohol, Benzol usw. Wenn daher überhaupt einige Mischbarkeit besteht, so ist dieselbe doch jedenfalls nur ganz gering, und zwar an der Seite des Nitrosoderivates vielleicht bestimmbar.

Die Untersuchung des Lupeons, des Cholestenons und des Tetrabrom- $\beta$ -Phytosterylacetats geschah in der Absicht, um gut definierte krystallographische Daten zu bekommen in der Gruppe der cholesterinartigen Körper.

Das wachsende Interesse der Cholesteryl- und Phytosterylalkömmlinge, und die Versuche, welche angestellt sind, um pflanzliche und tierische Cholesterine neben einander erkennen zu können, machen einen endlichen

1) F. M. Jaeger, Über Mischbarkeit von krystallisierten Phasen, diese Zeitschr. 1907, 42, 236; auch neulich in: Versl. Kon. Akad. Amsterdam, December 1907.

Versuch, sichere Krystallbeschreibungen zu erlangen, in höchstem Maße wünschenswert.

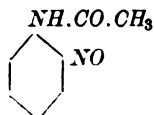
Die Bestimmungen am 2-4-6-Trichlorbenzoesäureamid schließen unmittelbar an bei meinen früheren Untersuchungen über halogensubstituierte Benzoesäurederivate<sup>1)</sup>.

Das Dimethyloxypyrimidin und sein Nitrat sind interessant wegen der eigentümlich verschieden gefärbten Krystalle, welche man erhält, und welche, wenigstens beim ersten Körper, sich als krystallographisch identisch zeigen.

Schließlich sind die Nitrobenzopiperidide untersucht, um die Reihe dieser stellungsisomeren Derivate zu vervollständigen. Nebenbei sind einige Daten über das Piperin mitgeteilt und schließlich über Dichlordinitrobenzol.

### Orthonitrosoacetanilid.

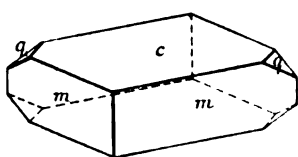
Structur:



Schmelzpunkt 108° C.

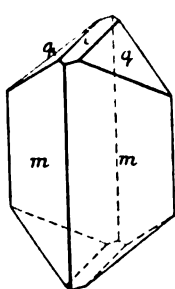
Die Verbindung erhielt ich freundlichst von Herrn F. Leuchs in München, welcher dieselbe zuerst dargestellt hat (Ber. d. d. chem. Ges. 1907, 40, 1083). Die mir zugesandten Krystalle waren aus heißer alkoholischer Lösung beim Abkühlen entstanden und zeigten die Form der Fig. 1.

Fig. 1.



Aus einem Gemische von Äther und Benzol erhielt ich die Krystalle der Fig. 2; die Prismenflächen waren als Aufliegeflächen vielfach gekrümmt und zur Messung ungeeignet, während die Flächen *c* und *q* stets ideale Reflexe gaben. Prachtvolle, smaragdgrüne, sehr durchsichtige Krystalle.

Fig. 2.



Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,8940 : 1 : 0,7295; \beta = 97^\circ 54'.$$

Beobachtete Formen: *c*{001}, bei den Krystallen aus Alkohol vorherrschend, aber stets sehr glänzend; *m*{110}, gut ausgebildet, aber oft krummflächig; *q*{041}, ideale Reflexe liefernd und ziemlich groß entwickelt; *a*{100}, äußerst schmal und lichtschwach. Dicktafelig nach *c* oder langprismatisch nach der *c*-Axe mit Abplattung nach zwei parallelen Flächen von *m*.

Sehr vollkommen spaltbar nach {001}.

<sup>1)</sup> F. M. Jaeger, Beiträge zur krystall. Charakteristik der nitrierten und halogenierten Benzoesäurederivate; diese Zeitschr. 1904, 88, 279.



	Gemessen:	Berechnet:
$c : m = (001) : (110) =$	$*84^{\circ} 51'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$*35 51$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$*83 3$	—
$m : q = (110) : (011)$	$61 55\frac{1}{2}$	$61^{\circ} 54\frac{1}{2}'$
$m : q = (\bar{1}10) : (011)$	$72 18$	$72 15$
$m : a = (110) : (100)$	$44 34$	$44 31\frac{1}{2}$

Auf {001} unmerklicher, auf {110} deutlicher Dichroismus: für Schwingungen parallel der  $c$ -Axe grasgrün, für solche senkrecht dazu gelbgrün. Die Schiefe der Auslöschungsrichtung ist hier schwer zu bestimmen; auf {110} ca.  $42^{\circ}$  gegen die Richtung der  $c$ -Axe.

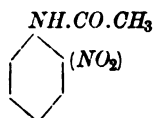
Die optische Axenebene ist {010}; auf {001} ist eine Axe unter kleiner Neigung mit der Plattennormale wahrnehmbar. Geneigte Dispersion von ganz enormer Stärke;  $\rho < \nu$ .

Das spec. Gewicht beträgt 1,351 bei  $15^{\circ}$  C.; Äquiv.-Volum = 124,39.

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 5,1206 : 5,7277 : 4,1784$ .

### Orthonitroacetanilid.

Structur:



Schmelzpunkt  $93^{\circ}$  C.

Die Verbindung<sup>1)</sup> krystallisiert aus verdünntem Alkohol bei sehr langsamer Verdampfung in Form papierdünner, hellgelber, sehr durchsichtiger Blättchen, welche schön durchsichtig sind und scharfe Reflexe liefern.

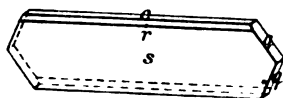
Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,8935 : 1 : 1,9198; \beta = 96^{\circ} 9'.$$

Beobachtete Formen:  $s\{101\}$ , stark vorherrschend und gut reflectierend;  $r\{101\}$ , schmal, etwas breiter als  $c\{001\}$ ;  $q\{011\}$ , ebenfalls schmal entwickelt, aber scharfe Reflexe liefernd.

Der Habitus ist abgeplattet nach {101}, mit Streckung parallel der  $b$ -Axe.

Fig. 3.



	Gemessen:	Berechnet:
$c : q = (001) : (011) =$	$*62^{\circ} 21'$	—
$q : s = (011) : (10\bar{1})$	$*80 57$	—
$c : r = (001) : (101)$	$*60 4$	—
$r : s = (101) : (10\bar{1})$	$49 45$	$49^{\circ} 45'$
$s : c = (10\bar{1}) : (001)$	$70 11$	$70 11$

1) Hübner, Ann. d. Chemie 209, 352.

In der Orthodiagonalzone ist die Auslöschung überall senkrecht zur  $b$ -Axe orientiert. Auf  $\{101\}$  ist kein merklicher Dichroismus vorhanden.

Fig. 4a und 4b.



Die optische Axenebene ist  $\{010\}$  für die roten, gelben und grünen Strahlen; außerordentlich starke Dispersion; der Winkel für Rot ist viel größer als für Grün. Positive Doppelbrechung.

Dagegen ist die optische Axenebene für die blauen und violetten Strahlen senkrecht zu  $\{010\}$  mit horizontaler Dispersion. Diese merkwürdige Substanz zeigt daher gleichzeitig die geneigte und die horizontale Dispersion; die eigentümlichen Farberscheinungen des Interferenzbildes senkrecht zu  $\{101\}$  sind in den beistehenden Fig. 4a und 4b wiedergegeben: erstere bezieht sich auf die Normallage der optischen Hauptschnitte, die zweite auf die Diagonalstellung der Platte in bezug auf die beiden senkrechten Nicolhauptschnitte. Der Axenwinkel ist nur klein.

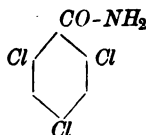
Das spec. Gewicht der Krystalle beträgt 1,419 bei 15° C., das Äquiv.-Volum 126,85.

Topische Parameter:

$$\chi:\psi:\omega = 3,7578:4,2058:8,0744.$$

### 2-4-6-Trichlorbenzamid.

Struktur:



Literatur: P. J. Montagne, Rec. trav. chim. d. Pays-Bas **21**, 386; **26**, 277.

Schmelzpunkt 181° C.

Die Krystalle, aus einem Gemische von absolutem Alkohol, Petroläther und Benzol, sind groß und glänzend, farblos, sehr hart und durchscheinend, und zeigen tadellose Ausbildung.

Die größeren Individuen zeigen die Form der Fig. 5, die kleineren

die Form der Fig. 6, während die allerkleinsten Exemplare Combinationen aller beobachteten Formen sind und gewöhnlich nach zwei parallelen Flächen von  $\{110\}$  abgeplattet erscheinen.

Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0,5380 : 1 : 1,5480.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$  und  $q\{011\}$ , groß und sehr scharfe Reflexe liefernd; ebenso auch  $o\{111\}$  und  $r\{101\}$ , während  $c\{001\}$  nur matte Reflexbilder zeigt und  $\omega\{102\}$  nur angedeutet ist.

Fig. 5.

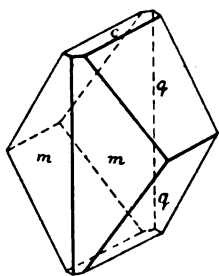
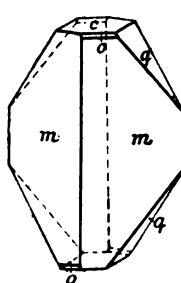


Fig. 6.



	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*56^{\circ}33\frac{1}{2}'$	—
$c : o = (001) : (111)$	$*72\ 40$	—
$m : q = (110) : (011)$	66 48	$66^{\circ}44\frac{1}{2}'$
$c : q = (001) : (011)$	56 21	$56\ 45\frac{1}{4}$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	67 18	$67\ 29\frac{1}{2}$
$c : r = (001) : (101)$	70 32	70 29
$c : \omega = (001) : (102)$	55 4 ca.	54 40

Unvollkommene Spaltbarkeit nach  $\{011\}$ .

Auf  $\{001\}$  und  $\{110\}$  ist die Auslöschung normal zu den krystallographischen Hauptrichtungen orientiert. Die Lage der Axenebene konnte nicht festgestellt werden.

Das spec. Gewicht der Krystalle ist 1,618 bei 15° C.; Äquiv.-Volum = 138,75.

Topische Parameter:  $\chi : \psi : \omega = 2,9797 : 5,5386 : 9,8024$ .

Das früher<sup>1)</sup> gemessene Nitroderivat dieses Körpers wird analog der hier gemessenen Verbindung, wenn man in den dortigen Messungen  $a\{100\}$ ,  $c\{101\}$ ,  $q\{121\}$  und  $\omega\{12\bar{1}\}$  nimmt. Man bekommt dann  $a : b : c = 0,4947 : 1 : 1,4325$  mit  $\beta = 96^{\circ}49\frac{1}{4}'$ , und die topischen Parameter:

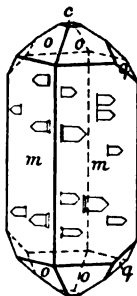
$$\chi : \psi : \omega = 2,9954 : 6,0943 : 8,7254.$$

<sup>1)</sup> F. M. Jaeger, N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, Beil.-Bd., S. 10; Recueil 21, 389 Ausz. diese Zeitschr. 1906, 41, 662.

## Lupeon.

Das Lupeon  $C_{31}H_{48}O$ , Schmelzpunkt  $170^{\circ}\text{C.}$ , wurde von N. H. Cohen <sup>1)</sup> zum ersten Male dargestellt durch Oxydation mittels Chromsäure in Benzollösung des Lupeols ( $215^{\circ}\text{C.}$ ), eines secundären Alkohols aus Guttapercha. Die Verbindung ist ein Keton, welches in Chloroform das einfache Molekulargewicht besitzt und optisch activ ist. Die Rechtsdrehung für  $\text{Na-Licht}$  beträgt  $[\alpha]_D = +63^{\circ}6'$ .

Fig. 7.



Aus heißem Aceton kristallisiert der Körper in prachtvollen, farblosen, kleinen Krystallen, welche starken Glasglanz besitzen und einen sehr reinen geometrischen Bau zeigen. Sie sind ziemlich isometrisch ausgebildet oder auch etwas gestreckt nach der  $c$ -Axe und gestatten sehr exacte Messungen.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0,8071 : 1 : 1,2248.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ , vorherrschend und ideale Reflexe liefernd;  $o\{112\}$ , gut ausgebildet und gleichfalls sehr scharfe Signalbilder zeigend;  $q\{011\}$ , groß und glänzend;  $c\{001\}$  klein, aber ziemlich gut meßbar;  $\omega\{221\}$  fehlt in den meisten Fällen, wird aber bei den aus Alkohol erhaltenen Nadeln bisweilen beobachtet.

Vollkommen spaltbar nach  $\{011\}$ , die Spaltungsflächen sind zu gleicher Zeit Gleitflächen, unvollkommene Spaltung nach  $\{110\}$ .

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$77^{\circ}49'$	—
$c : q = (001) : (011) =$	$50^{\circ}46\frac{1}{4}'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$102^{\circ}41'$	$102^{\circ}41'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$78^{\circ}27\frac{1}{2}'$	$78^{\circ}27\frac{1}{2}'$
$m : o = (110) : (112) =$	$45^{\circ}46'$	$45^{\circ}43\frac{1}{2}'$
$o : c = (112) : (001) =$	$44^{\circ}44'$	$44^{\circ}46\frac{1}{2}'$
$o : o = (112) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	$65^{\circ}49\frac{1}{4}'$	$65^{\circ}48\frac{1}{2}'$
$o : q = (112) : (011) =$	$37^{\circ}34\frac{1}{2}'$	$37^{\circ}34'$
$q : m = (011) : (110) =$	$60^{\circ}57\frac{1}{2}'$	$60^{\circ}53\frac{1}{2}'$
$q : m' = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$81^{\circ}28'$	$81^{\circ}32\frac{1}{2}'$
$o : o = (112) : (\bar{1}\bar{1}2) =$	$52^{\circ}4\frac{1}{2}'$	$52^{\circ}2'$
$m : \omega = (110) : (221) =$	$75^{\circ}39'$	$75^{\circ}37\frac{1}{4}'$

Die optische Axenebene ist  $\{010\}$ , die  $c$ -Axe ist erste Mittellinie, von positivem Charakter. Der Axenwinkel ist sehr klein mit außerordentlich starker, rhombischer Dispersion:  $\rho > \nu$ , um die erste Bisectrix.

<sup>1)</sup> N. H. Cohen. Dissertation Utrecht 1906.

Das specifische Gewicht der Krystalle bei 18° C. ist 1,115; Äquiv.-Volum = 391,03.

Topische Parameter:

$$\chi : \psi : \omega = 5,9247 : 7,3407 : 8,9910.$$

Die bipyramidale Symmetrie wird zweifellos auch durch die Ätzfiguren bewiesen. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit, weil hier eines der sehr seltenen Beispiele vorliegt von activen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffe, welche dem Pasteurschen Gesetze nicht gehorchen.

### Cholestenon.

Das Cholestenon<sup>1)</sup> ist ebenfalls ein Keton und namentlich erhalten worden durch die Oxydation des Cholesterins (149° C.).

Ich erhielt das Präparat von Dr. A. Windaus in Freiburg (Breisgau), dem ich auch hier nochmals meinen freundlichen Dank dafür ausspreche.

Aus Äthylacetat konnte ich nach längerem Probieren endlich meßbare Krystalle erhalten. Sie sind dicke, durchsichtige und sehr glänzende, farblose Säulen, bisweilen mehrere Centimeter lang, welche durch kleine Endflächen schief begrenzt werden; die Flächen sind öfters krumm und gebogen. Auch bekam ich wohl schöne, sehr dicke, hexagonal umgrenzte Platten.

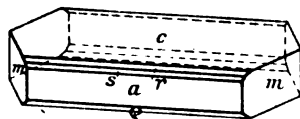
Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1,8463 : 1 : 1,3538; \beta = 104^{\circ} 44'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ , breit und sehr glänzend;  $a\{100\}$ , ebenfalls, nur etwas schmaler;  $m\{110\}$ , sehr stark glänzend und deutlich ausgebildet;  $\rho\{101\}$ , ziemlich schmal und matte Reflexe liefernd;  $r\{101\}$  und  $s\{201\}$ , schmal, aber gut meßbar;  $s$ ,  $r$  und  $t$  fehlen öfters gänzlich.

Der Habitus ist langgestreckt nach der  $b$ -Axe, oder auch tafelig nach  $\{001\}$ .

Fig. 8.



Gemessen:                      Berechnet:

$c : a = (001) : (100) =$	$*75^{\circ} 16'$	—
$m : a = (110) : (100)$	$*60 \ 45$	—
$c : r = (001) : (101)$	$*30 \ 52$	—
$c : \rho = (001) : (\overline{1}01)$	$40 \ 51\frac{1}{2}$	$41^{\circ} \ 5'$
$a : \rho = (100) : (10\overline{1})$	$63 \ 42\frac{1}{2}$	$63 \ 44$
$m : m = (110) : (\overline{1}10)$	$58 \ 30$	$58 \ 30$
$m : c = (110) : (001)$	$82 \ 41\frac{1}{2}$	$82 \ 51\frac{3}{4}$
$r : s = (\overline{1}01) : (201)$	$15 \ 8$	$15 \ 4$
$s : a = (201) : (100)$	$58 \ 46$	$58 \ 50$

1) Diels und Abderhalden, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3099; 39, 884; Windaus, ebenda 39, 549, 2008.

Unvollkommen spaltbar nach  $m$ .

Auf  $\{100\}$  und  $\{001\}$  parallele Auslöschung. Die optische Axenebene ist  $\{010\}$ ; geneigte, außerordentlich starke Dispersion:  $\rho < \nu$  um die erste Mittellinie, welche circa  $8^\circ$  bildet mit der Normale auf  $\{101\}$ .

Auf  $\{001\}$  ist unter kleinem Winkel mit der Normale auf dieser Fläche eine Axe sichtbar; auf  $\{100\}$ , unter größerem Winkel, die zweite Axe. In Glycerin beträgt der scheinbare Axenwinkel circa  $60^\circ$ .

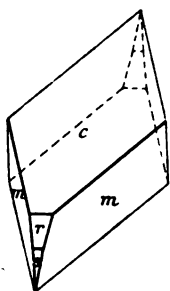
Das spezifische Gewicht der Krystalle ist 1,071 bei  $15^\circ \text{C.}$ , das Äquiv.-Volum also: 358,54, und die topischen Axenverhältnisse sind:

$$\chi : \psi : \omega = 9,7730 : 5,2934 : 7,1661.$$

### Tetrabromid des $\beta$ -Phytosterinacetats.

Die Verbindung wird erhalten durch Anlagerung von vier Atomen Brom in ätherisch-essigsaurer Lösung an  $\beta$ -Phytosterylacetat aus Calabarfett.

Fig. 9.



Ich erhielt die Verbindung von Dr. A. Windaus in Freiburg (Breisgau). Der Schmelzpunkt kann nicht bestimmt werden, weil die Substanz sich über  $240^\circ \text{C.}$  zersetzt, ohne vorher geschmolzen gewesen zu sein.

Die Kryställchen aus Benzol sind farblos und fast mikroskopisch klein.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 2,4832 : 1 : 3,7797; \beta = 113^\circ 33\frac{1}{2}'.$$

Sehr kleine, glänzende, parallelogrammatische Täfelchen, welche die folgenden Formen zeigen:  $c\{001\}$ , stark vorherrschend;  $m\{110\}$ , gut ausgebildet;  $r\{101\}$  und  $s\{201\}$ , gleich stark entwickelt;  $o\{\bar{1}11\}$ , ziemlich schmal. Tafelig nach  $\{001\}$ .

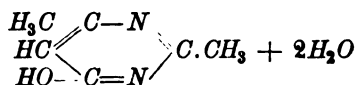
	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$*132^\circ 34\frac{1}{2}'$	—
$c : r = (001) : (101)$	$*40 \ 56\frac{1}{2}$	—
$c : m = (001) : (110)$	$*80 \ 45$	—
$r : s = (101) : (201)$	$40 \ 24$	$40^\circ 36'$
$s : c = (201) : (00\bar{1})$	$128 \ 50$	$128 \ 27\frac{2}{3}$
$m : c = (110) : (00\bar{1})$	$99 \ 15$	$99 \ 15$
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$47 \ 26$	$47 \ 25\frac{1}{2}$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$84 \ 3$	$83 \ 59$
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	$14 \ 49\frac{1}{2}$	$15 \ 6$

Auf  $\{001\}$  diagonale Auslöschung; am Rande des Gesichtsfeldes ist eine Hyperbel wahrnehmbar; die kleinere Elasticitätsaxe ist parallel der langen Diagonale der Blättchen, die größere parallel der Orthodiagonale.

Genauere Untersuchung gestattet das schlechte Material nicht.

Dimethyloxypyrimidin + 2H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>

Die Verbindung, welcher die Structur



zukommt, wurde von Herrn T. de Haan in Leiden durch Synthese erhalten, und zwar in anscheinend zwei Modificationen, einer farblosen und einer gelben Modification. Die genauere Untersuchung hat aber bewiesen, daß diese gelben und viel besser ausgebildeten Krystalle, welche sich z. B. beim langsamen Einengen der wässerigen Lösung absetzen, identisch sind mit den farblosen; daß sie aber durch eine geringe Menge eines roten Farbstoffes, welcher sich durch geringe Zersetzung der Substanz aus derselben bildet und welcher wahrscheinlich sich parallel der Spaltungsfläche einlagert, gelb erscheinen, während das Krystallisationsvermögen der farblosen Substanz durch diese Beimischung vergrößert wird. Wenn man die farblosen Krystalle erhitzt, so gehen sie in die gelben über, und unter dem Mikroskope erkennt man nach der Schmelzung (unter Gasentwicklung) bei der Wiedererstarrung am Rande des Tropfens den ausgeschiedenen Farbstoff.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,6815 : 1 : 1,0142; \beta = 101^\circ 9'.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$  und  $m\{110\}$ , gewöhnlich gleich stark entwickelt, oder  $b$  etwas breiter;  $a\{100\}$  und  $p\{130\}$ , schmal;  $a$  fehlt öfter;  $c\{001\}$ , gut ausgebildet, oft nur allein als Endfläche;  $q\{011\}$  und  $s\{012\}$ ;  $s$  ist schmaler als  $q$ . Bisweilen noch  $n\{0.9.10\}$ , sehr schmal. Stark lichtbrechende, nach der  $c$ -Axe langprismatische Krystalle oder platte, langgestreckte Tafeln.

Fig. 10.



	Gemessen:	Berechnet:
$m : b = (110) : (010) =$	$56^\circ 44'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$80 \ 45$	—
$b : q = (010) : (011)$	$45 \ 8\frac{1}{2}$	—
$s : q = (012) : (011)$	$18 \ 30\frac{1}{2}$	$18^\circ 24\frac{1}{2}'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$73 \ 57$	$73 \ 51\frac{1}{2}$
$s : c = (012) : (001)$	$26 \ 48$	$26 \ 27$
$s : m = (012) : (110)$	$84 \ 44$	$84 \ 3$
$m : n = (110) : (0.9.10)$	$60 \ 40$	$60 \ 26$
$m : s = (110) : (012)$	$66 \ 35$	$66 \ 57$
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$67 \ 32$	$67 \ 32$

1) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. (2) 48, 497 (Evans).

	Gemessen:	Berechnet:
$m : p = (110) : (130) =$	$30^{\circ} 32'$	$30^{\circ} 10'$
$p : b = (130) : (010)$	$25 \ 56$	$26 \ 4$
$m : a = (110) : (100)$	$33 \ 46$	$33 \ 46$
$a : c = (100) : (001)$	$78 \ 51$	$78 \ 51$
$s : b = (012) : (010)$	$63 \ 20\frac{1}{2}$	$63 \ 33$

Eine sehr gute Spaltbarkeit findet statt nach  $\{001\}$ .

Die Auslöschung auf  $\{010\}$  ist zur Kante  $b : m$  praktisch senkrecht.

Das spec. Gewicht = 1,291 bei  $15^{\circ} \text{C.}$ ; Äquiv.-Volum = 123,93.

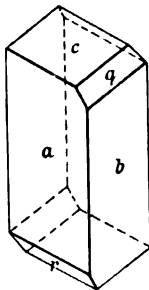
Topische Parameter.

$$\chi : \psi : \omega = 3,8676 : 5,6748 : 5,7555.$$

Die gelben Krystalle der Verbindung sind, wie viele gefärbte Krystalle, stark dichroitisch: für Schwingungen parallel der  $c$ -Axe farblos, für solche senkrecht dazu gelb. Der Habitus ist kurzprismatisch nach der  $c$ -Axe; die Winkelwerte sind identisch mit denen der farblosen Krystalle; die größten Abweichungen sind in der Zone der Orthodiagonale zu finden. Der Farbstoff hat sich wahrscheinlich  $\parallel$  der Spaltungsebene  $\{001\}$  eingelagert.

### Dimethyloxypyrimidinnitrat.

Fig. 11.



Bis zollgroße, farblose, gut ausgebildete Krystalle.  
Triklin-pinakoidal.

$$a : b : c = 0,9323 : 1 : 0,9954.$$

$$A = 112^{\circ} 12\frac{1}{2}' \quad \alpha = 112^{\circ} 45\frac{1}{3}'$$

$$B = 90 \ 33 \quad \beta = 95 \ 4\frac{2}{3}$$

$$C = 79 \ 11\frac{1}{2} \quad \gamma = 78 \ 5$$

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ , alle sehr glänzend;  $a$  ist gewöhnlich am breitesten;  $r\{101\}$  und  $q\{011\}$ , gut ausgebildet und glänzend.

Der Habitus ist etwas verlängert nach der  $c$ -Axe.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) =$	$*79^{\circ} 11\frac{1}{2}'$	—
$a : c = (100) : (001)$	$*67 \ 47\frac{1}{2}$	—
$b : c = (0\bar{1}0) : (001)$	$*89 \ 27$	—
$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}\bar{1})$	$*44 \ 54$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$*55 \ 51$	—
$c : q = (001) : (011)$	$45 \ 39$	$45^{\circ} 39'$
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$56 \ 21\frac{1}{2}$	$56 \ 21\frac{1}{2}$
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	$58 \ 58$	$58 \ 41$

Äußerst vollkommen spaltbar nach  $\{100\}$ , sehr vollkommen nach  $\{010\}$



und deutlich nach  $\{101\}$ . Spaltungslamellen werden bei Erhitzung rötlich gefärbt.

Auf  $\{100\}$  fast parallele Auslöschung, auf  $\{010\}$  unter ca.  $20^\circ$  mit der  $c$ -Axe.

### Orthonitrobenzopiperidid.

Die Verbindung  $C_{12}H_{14}O_3N_2$ , welche durch Franchimont und Friedmann (Rec. d. trav. d. Chim. d. Pays-Bas 1907, 26, 234) aus dem o-Nitrobenzoesäurechlorid und Piperidin dargestellt wurde, schmilzt bei  $56^\circ$  C. und krystallisiert aus Alkohol in sehr großen durchsichtigen, gelblichen Krystallen, welche gut ausgebildet und stark glasglänzend sind.

Dieselben sind ziemlich plastisch; öfters sind die Kanten gerundet, wodurch Messung unmöglich wird. Es gibt aber auch tadellose Individuen, welche keine andere Besonderheit der Oberflächenbeschaffenheit zeigen, als eine feine verticale Streifung der Flächen in der Prismenzone.

Triklin-pinakoidal.

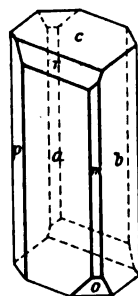
$$a : b : c = 1,3444 : 1 : 0,9672.$$

$$A = 100^\circ 44' \quad \alpha = 101^\circ 34'$$

$$B = 92^\circ 20\frac{1}{2}' \quad \beta = 95^\circ 59\frac{1}{2}'$$

$$C = 71^\circ 22\frac{1}{2}' \quad \gamma = 70^\circ 36'$$

Fig. 12.



Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ , sehr groß und spiegelnd, ein wenig breiter als  $b\{010\}$ , welche Fläche ebenfalls tadellose Reflexe liefert;  $c\{001\}$ , gut entwickelt und reflectierend;  $o\{111\}$ , groß und gute Reflexe gebend, bisweilen auch weniger entwickelt;  $r\{101\}$ , sehr stark spiegelnd, aber nicht breit;  $s\{101\}$ , sehr schmal und oft gänzlich fehlend;  $m\{110\}$ , schwache Reflexe gebend und nicht breit ausgebildet;  $p\{110\}$ , etwas breiter und gut spiegelnd.

Der Habitus ist gestreckt nach der  $c$ -Axe und dickprismatisch.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : b = (100) : (010) =$	$*408^\circ 37'$	—
$b : c = (010) : (001)$	$*79^\circ 49'$	—
$c : a = (001) : (100)$	$*87^\circ 39\frac{1}{2}'$	—
$c : r = (001) : (101)$	$*35^\circ 55'$	—
$b : m = (010) : (110)$	$*42^\circ 41\frac{1}{2}'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$66^\circ 26'$	$66^\circ 26'$
$a : p = (100) : (1\bar{1}0)$	$42^\circ 4'$	$42^\circ 0\frac{3}{4}'$
$b : p = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	$29^\circ 22'$	$29^\circ 24\frac{1}{2}'$
$a : r = (100) : (101)$	$51^\circ 55'$	$51^\circ 44\frac{1}{2}'$
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$52^\circ 42'$	$52^\circ 37\frac{1}{2}'$
$b : o = (0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$61^\circ 59\frac{1}{2}'$	$62^\circ 18'$

	Gemessen:	Berechnet:
$a : o = (\overline{1}00) : (\overline{1}\overline{1}1) = 72^{\circ}59\frac{1}{2}'$		$72^{\circ}58'$
$a : s = (\overline{1}00) : (\overline{1}01) = 54\ 44$		$54\ 34$
$s : c = (\overline{1}01) : (001) = 37\ 39\frac{1}{2}$		$37\ 46\frac{1}{2}$

Vollkommen spaltbar nach  $\{100\}$ , gut nach  $\{001\}$ .

Auf  $\{100\}$  und  $\{010\}$  schiefe Auslöschung; auf dünnen Spaltlamellen nach  $a$  nimmt man am Rande des Gesichtsfeldes eine Hyperbel wahr mit enorm starker Dispersion:  $\rho > v$ .

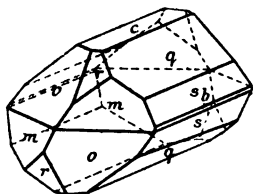
Das spec. Gewicht der Krystalle ist 1,345 bei 45° C.; Äquiv.-Volum = 173,97.

Topische Axen:  $\chi : \psi : \omega = 7,0644 : 5,2564 : 5,0803$ .

### Paranitrobenzopiperidid.

Die Verbindung wurde von Franchimont und Friedmann (loco cit. S. 232) dargestellt. Aus Äthylacetat umkrystallisiert bildet sie große, blaßgelbe Krystalle, welche nach zwei benachbarten Flächen von  $\{011\}$  und  $\{021\}$  abgeplattet sind. Sie sind sehr stark glänzend und gestatten recht genaue Messungen.

Fig. 13.



Rhombisch-bisphenoidisch.

$$a : b : c = 4,1128 : 4 : 0,9620.$$

Beobachtete Formen:  $q\{011\}$ , sehr breit und gut glänzend;  $s\{021\}$ , ein wenig schmaler, aber gleich stark spiegelnd;  $c\{001\}$ , schmaler, jedoch scharfe Reflexe liefernd;  $b\{010\}$ , fehlt öfters und ist, wenn vorhanden, gewöhnlich nur angedeutet mit einer Fläche;  $m\{110\}$ , groß und spiegelnd;  $o\{111\}$ , etwa gleich stark ausgebildet als  $m$ ;  $r\{101\}$ , mittelgroß und gut spiegelnd.

Der Habitus ist nach der  $a$ -Axe verlängert.

	Gemessen:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101) = 40^{\circ}50\frac{1}{2}'$		—
$c : q = (001) : (011) = 43\ 53\frac{1}{2}$		—
$o : m = (\overline{1}\overline{1}1) : (\overline{1}10) = 116\ 40$		$116^{\circ}40'$
$o : q = (\overline{1}\overline{1}1) : (0\overline{1}1) = 34\ 55$		$34\ 55$
$q : s = (011) : (021) = 18\ 36$		$18\ 38\frac{1}{2}$
$b : s = (010) : (021) = 27\ 30\frac{1}{2}$		$27\ 27\frac{1}{2}$
$o : r = (\overline{1}\overline{1}1) : (101) = 36\ 4$		$36\ 2\frac{1}{2}$
$q : m = (0\overline{1}1) : (\overline{1}10) = 58\ 54$		$58\ 57\frac{1}{2}$
$m : r = (\overline{1}\overline{1}0) : (10\overline{1}) = 64\ 5$		$64\ 5$
$r : q = (101) : (01\overline{1}) = 56\ 57$		$56\ 57\frac{1}{2}$
$c : o = (001) : (\overline{1}\overline{1}1) = 52\ 46\frac{1}{2}$		$52\ 47\frac{1}{2}$

	Gemessen:	Berechnet:
$o : m = (1\bar{1}1) : (1\bar{1}0) =$	$37^{\circ}49\frac{1}{2}'$	$37^{\circ}42\frac{1}{2}'$
$c : m = (001) : (110)$	90 6	90 0
$b : o = (010) : (1\bar{1}1)$	126 3	126 $2\frac{1}{4}$

Deutliche Spaltbarkeit nach  $\{1\bar{1}1\}$  und  $\{110\}$ , aber nicht sehr ausgesprochen.

In der Zone der  $a$ -Axe ist die Auslöschung normal orientiert. Optische Axenebene ist  $\{100\}$ . Die Lage der ersten Mittellinie usw. konnte nicht fixiert werden.

Das spec. Gewicht der Krystalle bei  $15^{\circ}$  C. ist 1,310; Äquiv.-Volum = 179,39.  
 $\chi : \psi : \omega = 6,4351 : 5,5131 : 5,3037$ .

Die analoge Metaverbindung ist schon von Tenne<sup>1)</sup> gemessen worden.

Ich habe die Dichte dieses Körpers bestimmt zu 1,330 bei  $15^{\circ}$  C.; das Äquiv.-Volum ist mithin 176,69 und

$$\chi : \psi : \omega = 4,9494 : 6,4697 : 5,8264.$$

Obgleich die Symmetrie der drei Derivate verschieden ist, so läßt sich doch der morphotropische Zusammenhang, namentlich des Ortho- und Paraderivates, und auch des mehr verschiedenen Metaderivates, ganz gut feststellen:

Orthoderivat:	$a : b : c = 1,3444 : 1 : 0,9672$ ;	$\beta = 95^{\circ}59\frac{1}{3}'$ ,
Paraderivat:	$a : b : c = 1,4128 : 1 : 0,9620$ ;	$\beta = 90 0$ ,
Metaderivat:	$a : b : c = 0,7973 : 1 : 0,9443$ ;	$\beta = 92 9\frac{1}{4}$ .

Es ist zu ersehen, daß das Verhältnis  $b : c$  fast nicht geändert wird, während  $a : b$  graduell abnimmt, und in solcher Weise, daß die Differenz dieser letzten Größe bei o- und p-Derivat fast Dreiviertel ist von der zwischen Para- und Metaderivat (0,2346 und 0,3455); und  $\beta$  schwankt um  $90^{\circ}$ .

Beim triklinen Derivate ist obendrein  $B = 92^{\circ}20\frac{1}{2}'$ , so daß die Neigung der Hauptschnitte  $\{100\}$  und  $\{001\}$  im triklinen und monoklinen Derivate identisch ist.

Die niedriger symmetrischen Krystalle haben das größere spezifische Gewicht; die Differenzen der Äquivalentvolumina sind übrigens gleich:

Ortho	173,97	
Meta	176,70	Diff. 2,73
Para	179,40	Diff. 2,70

1) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2245.

**Piperin** $C_{17}H_{19}NO_3$ . Schmelzpunkt  $129^{\circ}$  C.

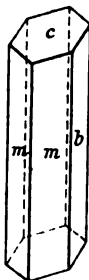
Aus Alkohol in langprismatischen, weingelben, sehr stark lichtbrechenden Krystallen.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b = 0,9837 : 1; \beta = 109^{\circ} 37\frac{1}{4}'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ , gut ausgebildet und  $p\{210\}$ , äußerst schmal und meistens gänzlich fehlend;  $b\{010\}$ , gut entwickelt und glänzend, fehlt öfters;  $c\{001\}$ , sehr glänzend.

Fig. 14.



	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$*85^{\circ} 38'$	—
$m : c = (110) : (001)$	$*75 \ 44$	—
$m : p = (110) : (210)$	$17 \ 48$	$17^{\circ} 58'$
$p : b = (210) : (010)$	$29 \ 20$	$29 \ 13$
$b : m = (010) : (110)$	$47 \ 12$	$47 \ 11$

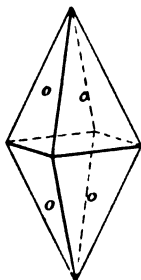
Keine deutliche Spaltbarkeit.

Die Auslöschungsschiefe auf  $\{110\}$  ist circa  $9^{\circ}$  gegen die Richtung der  $c$ -Axe. Die Lage der optischen Axenebene war nicht bestimmbar. Die Nadeln zeigen prächtiges Farbenspiel durch prismatische Ablenkung des Lichtes und großer Dispersion.

**1-3-Dichlor-4-5-Dinitrobenzol.**

Die Verbindung hat die Structur:

Fig. 15.



und schmilzt bei  $98^{\circ}$  C. Sie wurde von J. J. Blanksma durch Nitrierung des symmetrischen Dichlornitrobenzols<sup>1)</sup> erhalten. Die Kryställchen aus Alkohol + Benzol stellen sehr kleine, fast farblose, glänzende und tadellos entwickelte Bipyramiden dar.

Ditetragonal-bipyramidal.

$$a : c = 1 : 2,0306.$$

Die einzig beobachtete Form ist  $\{111\}$ .

1) Vergl. über diese Körper: F. M. Jaeger, diese Zeitschr. 1907, 42, 166—170.

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o_1 = (111) : (11\bar{1}) =$	$38^\circ 44'$	—
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	83 46	$83^\circ 47\frac{1}{2}'$
$o : o' = (111) : (\bar{1}11)$	83 44	$83^\circ 47\frac{1}{2}'$

Keine deutliche Spaltbarkeit wurde gefunden.

Senkrecht zur  $c$ -Axe geschnitten, zeigt eine Platte im convergenten Lichte ein einaxiges Interferenzbild von negativem Charakter.

Spec. Gewicht = 1,745 (bei 10° C.); Äquiv.-Volum = 135,83.

Topische Parameter:

$$\chi : \chi : \psi = 4,0594 : 4,0594 : 8,2430.$$

2. Chemisches Laboratorium der Universität Groningen.

# XXXIV. Über das „physikalische Molekül“ der verschiedenen Krystallsysteme und deren Anomalien.

Von

J. Beckenkamp in Würzburg.

## I. Monoklines und annähernd rhombisches Molekül.

(Mit 5 Textfiguren.)

Aus meinen früheren Beobachtungen am Aragonit und Baryt leitete ich die Regeln ab: 1) Jeder rings ausgebildete Krystall dieser beiden Mineralien besteht aus wenigstens acht Teilen, welche spiegelbildlich zu einander sind in bezug auf die drei rhombischen Pinakoide (100), (010), (001). 2) Schneidet man aus einem der acht Teile einen Würfel, so ist dieser acentrisch polar in bezug auf die drei Normalen zu den Pinakoiden und außerdem centrisch polar in bezug auf dieselben drei Geraden. Bald überwiegt die eine, bald die andere Polarität. Meine Untersuchungen am Quarz führten zu der Theorie, daß ein »physikalisches Molekül« oder »Krystallmolekül«, d. h. eine »Molekülgruppe«, durch mehrfache Zwillingsbildung eines niedriger symmetrischen acentrischen einfachen Moleküls nach den Flächennormalen oder nach den Schnittgeraden von Flächen des zu dem einfachen Moleküle gehörenden elementaren Gitters aufgebaut sei. Dieses physikalische Molekül gibt über alle bekannten Eigenschaften des Quarzes, darunter auch über dessen centrisch und acentrisch polare Eigenschaften, Rechenschaft. Dies fordert zu der Untersuchung auf, ob auch für die übrigen Krystallsysteme ein analoges physikalisches Molekül mit den gleichen Fähigkeiten abgeleitet werden kann.

### a. Ableitung und Eigenschaften des normalen Moleküls.

Meine Beobachtung von Zwillingen <sup>1)</sup> nach vicinalen Flächen veranlaßte mich zu der Annahme, daß z. B. der Baryt auf ein triklinen Elementargitter

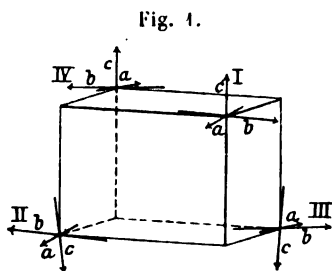
---

1) Diese Zeitschr. 27, 585.

mit den Dimensionen  $a:b:c = 0,8146:1:1,13149$ ,  $\alpha = 90^\circ \pm 48'$ ;  $\beta = 90^\circ \pm 1^\circ 25'$  zurückzuführen sei<sup>1)</sup>. Eine Abweichung der Ebene  $ca:cb$  von  $90^\circ$  konnte nicht nachgewiesen werden. Die inzwischen an verschiedenen anderen Mineralien, namentlich aber an der krystallisierten Kieselsäure, gewonnenen Resultate gestatten nunmehr auch einen genaueren Einblick in die Structur rhombischer Krystalle.

Da die normale Ätzfigur eine Abweichung von der rhombischen Symmetrie nicht erkennen läßt, so muß die Verteilung der Moleküle der letzteren entsprechen und diese das Resultat der gegenseitigen Durchdringung und Anpassung von mehreren gleichartigen triklinen Raumgittern mit den obigen Dimensionen darstellen, während die als Zwillingsebenen auftretenden vicinalen Flächen eigentliche, durch Anpassung nicht verschobene Flächen eines der triklinen Teilgitter sind. Diese entsprechen daher den Dimensionen der an der Zwillingsgrenze benachbarten einfachen Randmoleküle der beiden Individuen. Weil die geometrischen Constanten der Elementarform den rhombischen Verhältnissen sehr nahe stehen, so mag vorläufig die Voraussetzung als berechtigt gelten, daß auch die elektrischen und magnetischen Kraftrichtungen der als acentrisch angenommenen Elementarformen von der rhombischen Orientierung, also auch von einander, nur wenig abweichen. Die Pfeile der Axenkreuze in Fig. 4 mögen dementsprechend acentrisch triklone Gitterlinien, d. h. Richtungen von negativen zu positiven Polen des Krystalles, in zweiter Linie auch etwa magnetische Südrichtungen darstellen. Eine zweigliederige Gruppe von höherer als trikloner Symmetrie erhält man dadurch, daß man neben das Molekül I (Fig. 4), welchem die oben angegebenen triklinen Dimensionen zukommen mögen, ein Molekül II in Zwillingsstellung in bezug auf die Axe  $a$  stellt, d. h. so, daß das zweite Molekül um  $180^\circ$  um die Axe  $a$  gegen I gedreht ist. Diese gegenseitige Orientierung stellt eine elektrische

(oder auch magnetische) Gleichgewichtslage der betreffenden Moleküle dar, wenn der Abstand I : II im Verhältnisse zur Länge der Kraftlinien nur klein ist, oder wenn die Kraftrichtung nicht nur durch ein Molekül, sondern durch eine Reihe parallel gestellter Moleküle, eine Axe des Raumgitters, bestimmt ist. Die beiden Kraftrichtungen  $a_I$  und  $a_{II}$ , welche einander parallel gerichtet sind, stoßen einander ab, die Kraftrichtungen  $b_I$  und  $b_{II}$ , sowie  $c_I$  und  $c_{II}$  sind entgegengesetzt, ziehen also einander an. In Fig. 2 stellen die Pfeile die zu I und II der Fig. 4 gehörigen Ampèreströme dar, wenn die Pfeile der



<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 86, 468.

Fig. 4 als magnetische Südrichtungen gedacht werden. Auch die Darstellung der Fig. 2 läßt die Gleichgewichtslage von I und II erkennen. Wäre der Winkel  $a : b$  des Axenkreuzes der Elementarform des Baryts genau  $90^\circ$ , dann wären in Fig. 4 nicht nur die Axen  $a_I$  und  $a_{II}$ , sondern auch  $b_I$  und  $b_{II}$  parallel;  $c_I$  und  $c_{II}$  sind stärker gegen einander geneigt. Die zweigliederige Gruppe I, II hat monoklin-sphenoïdische (hemimorphe) Symmetrie.

Aus der zweigliederigen Gruppe entsteht eine viergliederige, indem man noch eine zweite mit der ersten congruente, aus den Molekülen III und IV bestehende Gruppe durch Drehung um  $180^\circ$  um die Axe  $c_I$  anlagert. Ist die Axenebene  $ac$  annähernd senkrecht zur Ebene  $cb$ , dann folgt, daß die Axen  $a_{IV}$  mit  $a_I$  in der gleichen Ebene (040) und  $b_{IV}$  mit  $b_I$  in der gleichen Ebene (100) liegen. Die spitze Bisectrix von  $b_I$  und  $b_{IV}$  liegt demnach gleichfalls in der Ebene (100), die von  $a_I$  und  $a_{IV}$  in der Ebene (040). Da  $a_{II} \parallel a_I$  und  $a_{III} \parallel a_{IV}$ , so liegen auch  $c_{II}$  und  $c_{III}$  in der Ebene (010) und die spitze Bisectrix von  $c_{II}$  und  $c_{III}$  geht  $c_I$  und  $c_{IV}$  parallel;  $b_{II}$  liegt annähernd parallel zu  $b_I$ ,  $b_{III}$  zu  $b_{IV}$ . Die spitze Bisectrix zwischen  $b_{II}$  und  $b_{III}$  geht annähernd parallel zu der von  $b_I$  und  $b_{IV}$ . Da in diesem Falle die Resultierende aller vier Axen  $c$  parallel zu  $c_I$ , d. h. zur Schnittkante von (040) : (100), die Resultierende aller vier Axen  $b$  in der Ebene (100) senkrecht zu  $c_I$ , aber nur annähernd  $\perp$  zu  $a$ , und die Resultierende aller vier Axen  $a$  in der Ebene (040) senkrecht zu  $c_I$  liegen, so bilden die drei Resultierenden der Axen  $a, b, c$  ein annähernd rectanguläres monoklines Axenkreuz; die zugehörigen Axenebenen sind (100), (040) und die zu beiden senkrechte Ebene (004).

Fig. 2.

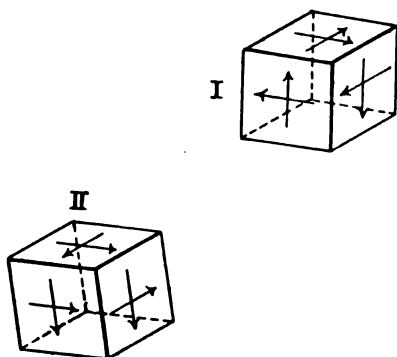
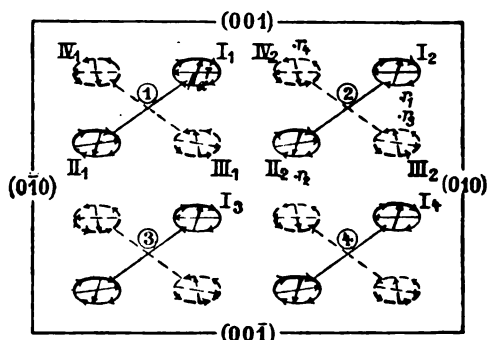


Fig. 3.



Die viergliederige Gruppe hat dann zwar nach der üblichen Nomenclatur ebenso wie die zweigliederige nur monoklin-sphenoïdische Symmetrie, aber annähernd rhombischen Charakter. Fig. 3 stellt die Anordnung dieser Gruppe im Raume dar; die Pfeilrichtungen bedeuten jedoch hier wie in Fig. 2 die Richtung der zu Fig. 4 gehörenden Ampèreströme; diese sind auf (100) projiziert und die nach vorn geneigten Teile stärker ausgezogen. Die



Wirkung der festliegend gedachten Gruppe 1 auf die vier Moleküle der beweglich gedachten Gruppe 2 ist folgende: Das Molekül  $I_2$  der Gruppe 2 würde infolge der Wirkung des dem Molekül I der ersten Gruppe angehörenden Stromkreises  $\beta$  etwa nach dem Punkte  $r_1$  versetzt; ebenso das Molekül  $II_2$  infolge der Wirkung von  $II_1$  nach  $r_2$ ; dagegen  $III_2$  infolge von  $III_1$  und  $IV_2$  infolge von  $IV_1$  nach  $r_3$  bezüglich  $r_4$ . Weil aber die vier Moleküle der Gruppe 2 ebenso auf einander einwirken, wie die der Gruppe 1 und deshalb bis zu einem gewissen Grade der Wirkung von außen gegenüber als starr verbunden gedacht werden können, so nehmen sie die in Fig. 3 angedeutete mittlere Lage an. Die Einwirkung der Ströme  $\alpha$  der Gruppe 1 würde zwei Moleküle der Gruppe 2 diesseits, die beiden anderen jenseits einer zur Zeichnungsebene parallelen Fläche bringen; die gemeinsame Wirkung derselben ergibt auch in dieser Hinsicht eine mittlere Lage in einer der Zeichnungsebene parallelen Fläche. In gleicher Weise ergänzen sich die vier Ströme  $\gamma$  zu einer zur Zeichnungsebene senkrechten, zu  $\gamma_1$  der Gruppe 1 parallelen Stromebene. Wie die Gruppe 1 auf 2, so wirken auch 2 auf 3, 3 auf 4 usw. Die Anordnung der Schwerpunkte der Moleküle im Raume erfolgt somit genau nach einem annähernd rhombischen Punktsysteme, und alle Gruppen stehen bei homogener Anordnung parallel.

Außer der soeben besprochenen Gruppe A muß es eine ganz analoge Gruppe B geben (vgl. Fig. 1), bei welcher I und III nach der  $b$ -Axe verzwillingt sind, ferner die Teilgruppe I, III mit der Teilgruppe II, IV in Zwillingstellung steht in bezug auf die Axe  $c_{I,IV}$ . Bei der Gruppe B sind  $c_I \parallel c_{IV}$ ,  $b_I \parallel b_{III}$ ,  $b_{II} \parallel b_{IV}$ , und wenn  $a$  annähernd  $\perp b$ , dann ist auch annähernd  $a_I \parallel a_{III}$ ;  $a_{II} \parallel a_{IV}$ .

Die durch parallele Wiederholung der Gruppe A oder B hervorgehende homogene Masse könnte aber auch dann, wenn das Gitter genau rhombisch wäre, in bezug auf solche Eigenschaften, welche nicht nur von der Anordnung der Schwerpunkte der Moleküle, sondern auch von deren Beschaffenheit selbst abhängen, keine höhere als monoklin-sphenoïdische Symmetrie besitzen. Bei den schon erwähnten Zwillingen nach einer der Basis vicinalen Pyramide (2.1.128) ist die Zwillingsebene nicht etwa die aus den vier Axenebenen  $ab$  resultierende, zur gemeinsamen verticalen Deckaxe  $c_I$  ( $\parallel c_{IV}$ ) senkrechte Fläche (001), sondern die Ebene  $ab$  einer einzigen der vier Elementarformen, etwa  $(ab)_I$ . Bei der zweiten Zwillingungsverwachsung, bei welcher das zu (010) vicinale Prisma erster Art (Brachydoma) (0.300.1) als Zwillingsebene gedeutet wurde, verläuft die Grenze auf der Spaltfläche (001) parallel zur Axe  $a$  und bildet hier schwach ein- und auspringende Kanten. Die Axe  $b$  des einen Teiles fällt senkrecht zu dieser Kante nach rechts, die des anderen ebenso nach links; beide Teile sind spiegelbildlich in bezug auf die Ebene  $ac$  einer Elementarform, etwa der Form II oder III.

Abgesehen davon, daß die beiden besprochenen Zwillingsgrenzen auf den Spaltflächen (110) und (001) auftreten, beweisen der constant gefundene Winkelwert und die aus beiden Gesetzen sich ergebende Übereinstimmung der Neigung  $c:b$ , daß diese Zwillingungsverwachsungen nicht das Resultat zufälliger Störungen sind.

Beim Baryt ist, wie erwähnt, eine Abweichung des Winkels der Ebenen  $ca:cb$  von  $90^\circ$  nicht nachweisbar. Nehmen wir aber an, dieser Winkel sei nur annähernd  $90^\circ$ , dann ergibt sich also folgendes:

Bei der Abteilung A gehe die Orientierung von II aus I durch Drehung um  $180^\circ$  um die Axe  $a_I$  hervor, die Teilgruppe III, IV aus I, II durch Drehung um  $180^\circ$  um die Axe  $c_I$ . Die Ebenen  $(ca)_I$ ,  $(ca)_{III}$ ,  $(ca)_{II}$ ,  $(ca)_{IV}$  sind dann parallel und zwar möge die Ebene  $(ca)_I$ , welche mit  $(ca)_{III}$  zusammenfällt, als (010), die Ebene  $(ca)_{II}$ , welche mit  $(ca)_{IV}$  zusammenfällt, als (0 $\bar{1}$ 0) bezeichnet werden. Ferner liegen die spitze Bisectrix von  $a_{II}$  und  $a_{III}$ , sowie die von  $b_{II}$  und  $b_{III}$  in einer zu  $c_I$  ( $\perp c_{IV}$ ) senkrechten Ebene (001). Die Gruppe hat als einziges Symmetrieelement die zweizählige Deckaxe  $c \parallel c_I \parallel c_{IV}$ , ist also monoklin-sphenoidisch (hemimorph). Bevorzugte Ebenen sind (001) als Normalebene zur Deckaxe  $c$ , ferner die Ebene (010), da sie gleichzeitig die sämtlichen vier Axen  $a_x$  und die sämtlichen vier Axen  $c_x$  enthält; infolgedessen ist zwar auch die zu (010) senkrechte Richtung bevorzugt, aber diese deckt sich nicht mit der Resultierenden der vier Axen  $b_x$  der Elementarformen, während die zu  $c$  senkrechte Richtung  $a$  der Resultierenden der vier Axen  $a_x$  der Elementarformen entspricht. Die Ebene  $(ab)_I$  ist parallel  $(ab)_{II}$ , ebenso  $(ab)_{III} \parallel (ab)_{IV}$ .

Eine Masse, welche durch parallele Wiederholung dieser Gruppe im Raume zustande kommt, hat monoklin-sphenoidische Symmetrie. Entsteht jedoch eine quasi homogene (krypto-heterogene) Masse durch lamellare Wiederholung der vorigen Masse nach dem Gesetze: Zwillingsebene ist die Fläche (001), so wird der Charakter derselben monoklin-prismatisch (holoëdrisch). Rhombisch-pyramidal (hemimorph) wird die Masse durch lamellare Wiederholung nach dem Gesetze: Zwillingsebene ist die Fläche (010); da die Gruppe an sich schon die zweizählige Deckaxe  $c$  besitzt, so hat eine Zwillingsebene nach (010) auch Spiegelung nach (100) zur Folge. Als Verwachsungsebene kommt neben der Ebene (010) in erster Linie die zu (010) senkrechte Ebene (001) in Betracht. Rhombisch-bisphenoidisch wird die quasi homogene Masse, welche durch lamellare Zwillingbildung (Drehung um  $180^\circ$ ) nach der Axe  $a$  aus der homogenen monoklin-sphenoidischen Masse hervorgeht. Tritt endlich zu der rhombisch-pyramidalen Masse noch Spiegelung nach der Ebene (001), so erscheint die Masse anscheinend rhombisch-bipyramidal (holoëdrisch).

Dieselbe viergliederige Gruppe kann also als Typus oder als Stammgruppe gelten: 4) für die monoklin-sphenoidische,

2) die monoklin-prismatische, 3) die rhombisch-pyramidale, 4) die rhombisch-bisphenoidische, 5) die rhombisch-bipyramidale Klasse.

B. Aus derselben triklinen Elementarform läßt sich eine zweite Teilgruppe mit der Zwillingssaxe  $b$  herstellen, so daß Molekül III (Fig. 4) aus Molekül I durch Drehung um die Axe  $b_I$  entsteht. Durch Drehung der Teilgruppe I, III um die Axe  $a_I$  entsteht eine neue viergliedrige Gruppe, die ebenso wie die der ersten Abteilung als Stammgruppe der dort genannten Klassen zu gelten hat. Hier sind nur die Axen  $a$  und  $b$  und dementsprechend die Ebenen (010) und (400) im Vergleiche zur ersten Abteilung vertauscht.

Eine größere Mannigfaltigkeit ergäbe die Annahme, daß als zweizählige Deckaxe der Molekülgruppe bei demselben Krystalle nicht immer die gleiche Axe aufträte, sondern bald die Axe  $c$ , bald  $b$ , bald  $a$ . Die bisherigen Erfahrungen liefern für diese Annahme jedoch keine Bestätigung.

Man kann die Bildung der höher symmetrischen Gruppe auch noch in einer etwas anderen Weise auffassen: Wenn der Winkel  $a : b$  genau gleich  $90^\circ$  wäre, dann entstünde die Stellung III aus I durch Zwillingsbildung (Drehung um  $180^\circ$ ) nach der Axe  $b_I$ ; die Stellung IV aus III durch Zwillingsbildung nach  $a_{III}$ , II aus IV durch Zwillingsbildung nach  $b_{IV}$ , I aus II durch Zwillingsbildung nach  $a_{II}$ . Die vier Moleküle bilden alsdann einen geschlossenen Ring. Ist  $a : b$  nicht genau gleich  $90^\circ$ , dann muß ein entsprechender Ausgleich stattfinden; da aber die Axen  $a$  und  $b$  ungleichwertig, so muß die Correction der Stellung II : I, d. h. die Abweichung aus deren genauer Zwillingsstellung ebensoviel betragen, wie die zwischen III und IV, andererseits müssen die Correcturen der gegenseitigen Orientierungen von I und III, sowie von II und IV gleich sein. Auch in diesem Falle würde eine zu den Axen  $a$  und  $b$  senkrechte zweizählige Deckaxe zustande kommen. Wie bei der früheren Gruppe, so setzt auch dieser Ausgleich Gleichheit der äußeren Bedingungen für jedes der vier Moleküle voraus. Ist eines derselben aus äußeren Gründen bevorzugt oder benachteiligt, dann hört auch die Gleichheit der gegenseitigen Orientierung der Ringglieder auf. Der Ring wird dann gewissermaßen an einer von den äußeren Verhältnissen abhängigen Stelle aufgelöst, die beiden Enden greifen entweder über einander oder kommen nicht bis zur Berührung, die Gruppe erhält dann eine niedrigere Symmetrie.

Die an erster Stelle weiter ausgeführte Gruppierung unterscheidet sich von der letzteren insofern, als jene die Correctur nur an der einen Art von Zwillingsstellungen vornimmt, bei den Krystallen der ersten Abteilung an den beiden Zwillingsstellungen nach  $a$ , bei den Krystallen der zweiten Abteilung an den Zwillingsstellungen nach  $b$ , während die beiden anderen Zwillingsstellungen jedesmal genau erhalten bleiben. Die Tatsache, daß bei

den genannten Mineralien wirklich zwei Abteilungen nachgewiesen sind, spricht wenigstens für diese Mineralien zugunsten der zuerst beschriebenen Gruppenbildung.

Von den drei Axenarten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  der Fig. 4 richtet jede bei allen vier einfachen Molekülen den gleichen Pol nach außen<sup>1)</sup>. Die vier Axen  $c$  compensieren ihre Wirkung nicht vollständig, da die Summe der Componenten der beiden unteren Axen auf die verticale Richtung kleiner ist als die der oberen, die verticale Richtung ist deshalb hemimorph. Die resultierenden Axen, sowohl  $a$  als  $b$ , sind centrisch symmetrisch nach dem Schema  $+ - - +$ . Infolge dieser Orientierung der drei Axenarten erlangt die Molekülgruppe den Charakter der Individualität, sie wird zum »physikalischen Molekül« oder »Krystallmolekül«. Ganz analoge Verhältnisse habe ich, wie eingangs erwähnt, schon früher<sup>2)</sup> für das physikalische Molekül des Quarzes abgeleitet und dabei als wesentlich hervorgehoben, daß auch hier die gleichartigen Axen die gleichen Pole nach außen richten. W. Voigt<sup>3)</sup> bemerkt in bezug auf meine Theorie der Pyroelektricität: »Wesentlich ist, daß er alle Pyroelektricitäten im Grunde als polar betrachtet, und überall, wo er dergleichen anscheinbar holoëdrischen Krystallen antrifft, Zwillingsbildung voraussetzt.«

Das von Voigt zur Erklärung der centrischen Polarität abgeleitete Potential »läßt sich denken als die Wirkung von drei Polsystemen zu je vier unter einander absolut gleichen, paarweise entgegengesetzten Polen, von denen jedes System seine Pole in der Anordnung  $+ - - +$  oder  $- + + -$  in einer zu den drei (Axen) Geraden  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  parallelen Geraden besitzt«. Zur Begründung dieser Anordnung bemerkt Voigt: »daß eine polare elektrische Erregung eines Volumenelementes die ganz allein denkbare wäre, wird nach der neuesten Entwicklung der Elektronentheorie wohl niemand behaupten«. Bezüglich des physikalischen Moleküls setze ich, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, schon seit Jahren centrische Polarität, und zwar nach demselben Schema wie Voigt in seiner erwähnten Abhandlung, voraus. Ein Unterschied besteht darin, daß ich das physikalische Molekül als ein Zwillingsaggregat aus einfachen acentrischen Molekülen ansehe, während Voigt seine Annahme durch die, wenn auch modernen, aber doch immerhin hypothetischen Elektronen zu rechtfertigen sucht. Man könnte übrigens auch bezüglich der Voigtschen Erklärung dieselbe Bemerkung machen, wie Voigt gegenüber meiner Gruppentheorie, daß die vier Pole ein Zwillingsaggregat von zwei acentrischen Teil-

1) In Fig. 4 sind sämtliche positiven Pole nach außen gerichtet. Dies ist indessen keineswegs erforderlich. Aus der Zwillingsbildung folgt nur, daß die gleichen Axenarten auch die gleichen Pole nach außen richten.

2) Diese Zeitschr. 1902, 86, 493.

3) Nachr. von der Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1905, S. 400. Ausz. diese Ztschr. 44, 187.

gruppen darstellten. Wichtiger jedoch ist die Tatsache, daß die Art der centrischen Polarität des von mir abgeleiteten physikalischen Moleküls und somit auch der Voigtschen Polgruppierung weder mit den Resultaten der elektrischen Untersuchung, noch der Ätzung beim Baryt und Aragonit übereinstimmt, denn diese führen nicht zu dem Schema  $+-+ -$  oder  $-++ -$ , sondern zu dem Schema  $\frac{-}{+} \frac{+}{-}$  oder  $\frac{+}{-} \frac{-}{+}$ , welches ich früher als »enantiopolar« bezeichnet habe<sup>4)</sup>.

### b. Sogenannte anomale Erscheinungen.

#### α. Acentrisch und centrisch polare Vorgänge (pyroelektrische Erregung, Wachstum und Auflösung).

Die Axe  $c$  sei zweizählige Deckaxe der viergliederigen Molekülgruppe, also hemimorph, d. h. acentrisch polar. Durch lamellare Zwillingsbildung nach (010), etwa mit (004) als Verwachsungsebene, entstehe ein Krystall von rhombisch-pyramidaler (hemimorpher) Symmetrie. Die Entstehung dieser rhombisch-hemimorphen Symmetrie setzt jedoch voraus, daß keines der vier Moleküle I, II, III, IV vor den drei anderen bevorzugt oder benachteiligt sei.

Zu denjenigen Ebenen, an welchen eine Bevorzugung der zu ihr parallelen Richtungen gegenüber den zu ihr schiefen oder senkrechten Richtungen stets mehr oder weniger nachweisbar ist, auch wenn die Benachteiligung der letzteren nicht immer mit einer Umkehrung des Sinnes der Polarität verbunden ist, wie bei den Zwillingsgrenzen, gehören alle Schichten, welche der Basis einer Anwachspyramide parallel sind. Nach der Theorie von W. Thomson werden die elektrischen Ladungen der Moleküle an der Oberfläche des Krystalles mit der Zeit compensiert, so daß letztere nach einiger Zeit unelektrisch erscheint. In der Richtung der stärksten tangentialen Polarität innerhalb einer äußeren Fläche folgt die Anlagerung der Moleküle am raschesten. Eine Compensation der Polarität nach der Richtung dieser Kraftlinien hat daher die kürzeste Zeit zur Verfügung. Eine Krystallfläche ist durch wenigstens zwei Richtungen maximaler Attraction bestimmt. Die Anlagerung der Moleküle nach der zweiten Richtung erfolgt zwar langsamer als nach der ersten, aber rascher als nach allen Richtungen, welche zur Fläche schief oder senkrecht sind. Wenn eine neue Schicht über einer schon vorhandenen abgelagert wird, dann ist die elektrische Ladung der Oberfläche der letzteren um so mehr compensiert, je mehr Zeit seit der Ablagerung derselben verflossen ist. Infolgedessen lagern sich fremde isomorphe und auch anisomorphe Schichten parallel zur Basis der Anwachspyramiden, auch durch keine festen Substanzen ausgefüllte Schichten folgen denselben Flächen (z. B. beim Alaun), ebenso gehen Zwillingsgrenzen denselben nicht selten parallel (z. B. beim Amethyst).

<sup>4)</sup> Diese Zeitschr. 28, 78.

Die Schichten, welche der Basis einer Anwachspyramide parallel gehen, sind gegenüber den zu ihr schief oder senkrecht stehenden Flächen bevorzugt durch einen höheren Grad der Homogenität.

Innerhalb der der Basis der Anwachspyramiden parallelen Schichten findet eine Umkehr der zweiten tangentialen Krafrichtung in der Zwillingsstellung häufiger statt als eine Zwillingsstellung der ersteren.

Je weniger aber eine elektrische oder magnetische Krafrichtung unterbrochen oder ihrem Sinne nach umgekehrt wird, um so intensiver ist infolge der Selbstinfluenz ihre Wirkung, auch wenn die algebraische Summe der einzelnen Pole die gleiche bleibt.

4) Sei die Basis einer Anwachspyramide eines der drei Pinakoide (100), (010) oder (001), etwa (001). So lange die ideale Fläche von (001) Basis der Anwachspyramide ist, compensieren sich sowohl die vier Polaritäten  $a$  als auch  $b$ . Die Axe  $c$  bleibt natürlich acentrisch (hemimorph). Die Erfahrung lehrt jedoch, daß gewöhnlich an die Stelle der idealen Lage der Pinakoide sich vicinale Flächen einstellen und zwar tritt auf der oberen Fläche (001) in dem Quadranten vorn rechts stets eine vicinale Fläche auf, welche der Lage von  $(ab)_I$  näher liegt. Die Hauptwachstumsrichtungen innerhalb der Basis der Anwachspyramiden folgen aus den Projectionen der Axen der vier Elementarformen auf die Ebene  $(ab)_I$ . Die in dieser Ebene  $(ab)_I$  liegenden Axen  $a_I$  und  $a_{II}$  sind natürlich größer als die Componente von  $a_{III}$  und  $a_{IV}$  nach  $(ab)_I$ ; ebenso sind die Axen  $b_I$  und  $b_{II}$  bevorzugt gegenüber  $b_{III}$  und  $b_{IV}$ . Die Bevorzugung von  $a_I$  und  $a_{II}$  hat aber bei der Abteilung A eine acentrische Resultierende im Sinne dieser Axen zur Folge, die Bevorzugung von  $b_I$  und  $b_2$  eine centrische im Sinne dieser letzteren (vgl. Fig. 4).

Da die acentrische Polarität nach  $c$  bestehen bleibt, so ist die Masse 1) acentrisch polar nach  $c$ , 2) acentrisch polar nach  $a$ , 3) centrisch polar nach  $b$ . Die vier Quadranten verhalten sich in bezug auf die Polarität spiegelbildlich.

2) Sei die Basis der Anwachspyramide eine der Prismenflächen (110), (011) oder (101), etwa (011). Bei der Abteilung A (Fig. 4) sind die Componenten von  $b_I$  und  $b_{II}$  auf (011) größer als die Componenten von  $b_{III}$  und  $b_{IV}$ , während die Componenten von  $a$  sich compensieren. Die Masse ist demnach acentrisch polar nach  $c$ , centrisch polar nach der Schnittlinie von (011) und (100) im Sinne der Axen  $b_I$  und  $b_{II}$ .

3) Sei die Basis der Anwachspyramide eine Pyramide, etwa (111). Wie in den beiden vorigen Fällen bleibt auch hier  $c$  acentrisch polar, außerdem sind  $a_I$  und  $a_{II}$ , sowie  $b_I$  und  $b_{II}$  bevorzugt. Die Masse ist demnach 1) acentrisch polar in bezug auf  $c$ , 2) acentrisch polar in bezug

auf die Komponente von  $a_I$  bezüglich  $a_{II}$  auf (111), 3) centrisch polar in bezug auf die Komponente von  $b_I$  bezüglich  $b_{II}$  auf (111).

Wird statt der Gruppe A (Fig. 1) die Gruppe B zugrunde gelegt, so tritt in allen Fällen eine Vertauschung der Axen  $a$  und  $b$  ein. Ein nach allen Octanten gleichmäßig ausgebildeter Krystall erscheint spiegelbildlich in bezug auf die Ebene (001), (010) und (100). Die genannten Polaritäten nach  $a$  und  $b$  müssen um so mehr zur Geltung kommen, je mehr die Basis der Anwachspyramiden vor den anderen Flächen bevorzugt ist. Da eine Gleichwertigkeit derselben unmöglich ist, so kann auch die Polarität von  $a$  und  $b$  niemals ganz fehlen.

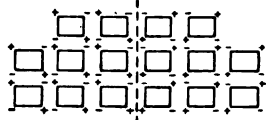
Sowohl die acentrische wie die centrische Polarität müssen für die Bildung und für die Auflösung des Krystalles von wesentlicher Bedeutung sein. Stellen mit maximaler acentrischer Polarität wirken namentlich auf größere Entfernung auf die noch freien Moleküle richtend und anziehend; sie bewirken daher in erster Linie die Zufuhr von neuem Material.

Die hier in Frage kommende centrische Polarität entspricht nun aber nicht dem Schema  $+-+ +$  oder  $-+++$ , sondern dem Schema  $+-$  oder  $+-$ , welches ich speciell als enantiopolar bezeichnet habe.

Die Richtungen maximaler enantiopolarer Polarität sind in erster Linie maßgebend für die Art der Anlagerung der Moleküle an die tangential wachsende Fläche. Stellen in Fig. 4 die einzelnen Rechtecke Molekülgruppen dar und wachse der Krystall so, daß er vorwiegend seine positiven Pole dem äußeren Medium zukehre, dann muß die in der Fig. 4 angedeutete Zwillingsstruktur zustande kommen. Seltenheit des Wechsels im Sinne der Polarität oder auch Seltenheit der Unterbrechung durch irgend eine Inhomogenität hat rasches Wachstum nach der betreffenden Richtung zur Folge. Umgekehrt hat aber auch rasches Wachstum nach einer Richtung Seltenheit der Unterbrechung oder der Umkehrung der Polarität nach dieser Richtung zur Folge. Die Gruppierung nach der Abteilung B begünstigt die Enantiopolarität nach der Axe  $a$  und somit vorwiegende Ausdehnung nach dieser Richtung. Ist die letztere aus anderen Gründen bevorzugt, dann begünstigt diese auch umgekehrt die Gruppierung B. Aus Fig. 4 ist zugleich ersichtlich, daß Enantiopolarität nach einer Richtung, etwa nach  $b$ , auch eine ganz bestimmte Enantiopolarität nach einer zu ihr senkrechten Richtung, im vorliegenden Falle nach  $c$ , secundär bedingt.

Soll die Masse an sich, d. h. wenn von der Polarität nach  $a$  und  $b$  abgesehen wird, rhombisch-pyramidale (hemimorphe) Symmetrie besitzen, dann muß außer der in Fig. 4 dargestellten Gruppe, wie erwähnt, noch eine zweite existieren, welche zu dieser spiegelbildlich ist in bezug auf die Ebene

Fig. 4.



(010). Jede der beiden Gruppen soll nach unserer Anschauung Lamellen bilden, welche von (001) begrenzt, mit einander abwechseln. Ist etwa an einer Stelle die Basis der Anwachspyramide die Ebene  $(ab)_1$ , dann sind die Axen  $a$  der zweiten Lamelle, welche einen mit  $a_1$  der ersten Lamelle entsprechenden Polaritätssinn haben, auch mit dieser gleich geneigt, also ebenso wie diese bevorzugt. Auch bezüglich der Axen  $b$  verhalten sich beide Lamellen gleich. Die gesamte Polarität nach  $a, b, c$  der beiden Lamellenarten ist daher gleich der Summe der Polarität der beiden einzelnen Arten.

β. Anomale, nicht polare Erscheinungen (»anomale« Doppelbrechung).

Durch die Versuche von Kundt und von Röntgen<sup>1)</sup> ist nachgewiesen, daß elektrostatische Kräfte dieselbe optische Wirkung ausüben wie mechanischer Druck oder Zug. Wird der antiloge Pol einer hemimorphen Axe etwa mit einer positiven, der analoge Pol etwa mit einer elektrisch-negativen Ladung in leitende Verbindung gebracht, darauf bei einem zweiten Versuche der Sinn der elektrischen Ladung umgekehrt, so zeigt die Art der optischen Wirkung denselben Unterschied, als wenn bei dem einen Versuche in der Richtung der hemimorphen Axe ein Zug, das andere Mal ein Druck ausgeübt worden wäre.

Nun kann zwar eine derartige optische Wirkung im elektrischen Felde nur dann zustande kommen, wenn der Krystall kein Centrum der Symmetrie besitzt. Nach der vorhin entwickelten Structur besitzen aber die homogenen Teile eines Krystalles auch kein Centrum der Symmetrie, und solche, welche dieses zu besitzen scheinen, sind feinere oder gröbere Zwillingsaggregate.

Sobald also die Moleküle eines Krystalles nach einer Richtung eine durch eine entgegengesetzt gerichtete Polarität nicht völlig compensierte elektrische Polarität haben, dann muß sich eine der überschüssigen Polarität entsprechende Doppelbrechung zu der normalen addieren.

Bekanntlich hat zuerst Biot (1844) eine Erklärung der anomalen Doppelbrechung regulärer Körper versucht, indem er für dieselben einen lamellaren Bau, ähnlich einem Glasplattensatze annahm. Schräg zu den Lamellen durchgehendes Licht sollte demnach »lamellare« Polarisation zeigen. H. Marbach (1855) führte statt der Lamellarpolarisation den Begriff der inneren »Spannung« ein, »welche in bestimmten Schichten ihren größten Wert annimmt und dort eine merkliche Doppelbrechung erzeugt«. E. Reusch (1867) endlich nimmt an, daß die Verteilung und Richtung der Spannungen in bestimmtem Zusammenhange mit der äußeren Krystallform steht, daß bei der Krystallisation »eine erhebliche Contraction« und hierdurch »tangentielle Spannungen« parallel zu den äußeren Grenzflächen eintreten. Meine

1) Vergl. diese Zeitschr. 9, 416 und 417.



vorhin entwickelte Theorie betrachtet als Ursachen der anomalen Erscheinungen Homogenitätsgrenzen im allgemeinen, sowohl an der äußeren Oberfläche als auch im Innern. Die unmittelbare Veranlassung der elektrischen, magnetischen und optischen Anomalien sind aber weder isotrope Lamellen wie bei Biot, noch mechanische Spannungen wie bei Reusch, sondern die Bevorzugung derjenigen an sich polaren elektrischen (vielleicht zugleich auch magnetischen) Krafrichtungen, welche einer Homogenitätsgrenze parallel gehen, gegenüber denjenigen, welche an sich zwar jenen gleichwertig sind, aber zu den Homogenitätsgrenzen schief oder senkrecht stehen, durch Selbstinfluenz.

Die »anomale« Polarität wird hiernach auch nicht durch fremde Beimengungen erzeugt, sondern sie ist die Folge der Polarität der Elementarform des betreffenden Körpers und der Art der Gruppierung der einfachen Moleküle, wenn auch fremde Beimengungen die Bevorzugung der Basis einer Anwachspyramide zu verstärken fähig sind<sup>1)</sup>. Je größer die Menge der fremden Einlagerung ist, um so öfter wechseln heterogene Schichten mit einander ab, desto öfter werden die zu den Lamellen nicht parallelen Krafrichtungen unterbrochen, um so größer wird demnach die relative Bevorzugung der zu den Lamellen parallelen Richtungen.

Findet an einer Stelle des Krystalles Lamellierung nach zwei zu einander geneigten Ebenen statt, dann kann nur die gemeinsame Schnittrichtung der beiden Ebenen als bevorzugte gelten, und sobald an einer Stelle sich Lamellen nach drei oder mehr zu einander geneigten Ebenen gleichmäßig durchschneiden, dann ist keine Richtung mehr bevorzugt.

### c. Beispiele.

#### 1. Baryt.

Daß bei einem rings ausgebildeten Barytkrystalle nach den drei, den Krystall symmetrisch halbierenden Schnitten, nach (100), (010) und (001), spiegelbildliche Polarität mit deutlichen Grenzen besteht, daß derselbe demnach ein Aggregat aus acht verschiedenen Teilen darstellt, ist nach den Hankelschen und meinen Beobachtungen<sup>2)</sup> nicht zu bezweifeln. Die Fig. 9 bis 16 Taf. I, Bd. 28 lassen erkennen, daß sowohl bei den Krystallen der Abteilung A als der Abteilung B die Mitte der Basis auf der oberen und auf der unteren Seite während der Abkühlung positiv ist. Beide Abteilungen sind somit acentrisch nach  $c$  und richten ihre bei der Abkühlung positiven Enden der Axe  $c$  nach außen. Daß infolgedessen in der Mitte der Krystalle eine horizontale Ebene besteht, an welcher die negativen Pole von oben und unten zusammentreffen, beweist bei den Krystallen der ersten Art der

1) Diese Zeitschr. 32, 35 und 42.

2) Vergl. diese Zeitschr. 28, 78 ff.

horizontale rote Streifen auf (100), der zuweilen als feine rote Linie horizontal mitten über die Prismenflächen (110) hinzieht<sup>1)</sup>; bei den Krystallen der zweiten Art beweist dies in gleicher Weise die stets stark negative Kante (101):(10 $\bar{1}$ ). Die Krystalle der Abteilung A besitzen außerdem eine acentrische Polarität nach der Axe  $a$ ; auch bezüglich dieser Polarität sind die bei der Abkühlung positiven Enden nach außen gerichtet. Die Kante (101):(10 $\bar{1}$ ) der Krystalle der ersten Abteilung erscheint in der Mitte, also am vorderen Ende der Axe  $a$ , bald schwach positiv wie bei meinen Untersuchungen, bald negativ wie bei den Angaben von Hankel. Da die Axe  $a$  an ihren äußeren Enden positiv ist, so sollte diese Stelle positiv sein, da aber hier auch zwei negative Pole von  $c$  zusammentreffen, so sollte sie negativ sein; es überwiegt also bald die eine, bald die andere Elektrizität. Daß aber in der Mitte die negativen Enden von  $a$  zusammenstoßen, ergibt sich aus der starken negativen Elektrizität auf den Kanten (110):(1 $\bar{1}$ 0), ferner aus der schmalen roten Linie, welche sich parallel  $b$  von der seitlichen Prismenkante (110):(1 $\bar{1}$ 0) über die Basis hinzieht<sup>2)</sup>.

Bei den Krystallen der zweiten Abteilung wird statt dessen eine acentrische Polarität nach  $b$  durch die negative Polarität von »sehr geringer Stärke« auf der Kante (011):(01 $\bar{1}$ ) nach Hankel angedeutet, während ich dieselbe schwach positiv fand. Diese Kante verhält sich demnach ebenso wie die Kante (101):(10 $\bar{1}$ ) der Krystalle der ersten Abteilung.

Während die pyroelektrische Untersuchung in erster Linie über die acentrische Polarität Aufschluß gibt, geben die Ätzfiguren hauptsächlich Aufschluß über die centrische Polarität. Der centrischen Polarität nach  $b$  bezüglich der secundär centrisch erregten Axe  $c$  würde jedoch auch das pyroelektrische Verhalten der beiden Spaltstücke der Fig. 14 und 15 Taf. I, Bd. 28 entsprechen. Meine Beobachtungen an Baryt und Aragonit ergaben namentlich auffallend die Enantiopolarität der Ätzfiguren. Entsprechend der zu Anfang mitgeteilten Regel, daß bald die eine, bald die andere Polarität mehr vorwiege, vermutete ich, daß die acentrische Polarität bei beiden Mineralien mehr zurücktrete. Meine späteren Beobachtungen am Quarze ergaben jedoch, daß bei gleichzeitiger centrischer und acentrischer Polarität die pyroelektrischen Erscheinungen hauptsächlich von der letzteren bestimmt werden.

Viel schärfer als aus den pyroelektrischen Beobachtungen ergibt sich die Spiegelbildstellung der Polarität nach den drei Ebenen (001), (010) und (100) aus den Ätzfiguren. Die von mir ausführlich beschriebenen normalen Ätzfiguren können hier übergangen werden, da sie für die vorliegende Untersuchung ohne Bedeutung sind.

Die anomalen centrisch polaren Ätzfiguren folgen in der Abteilung A der Axe  $b$ , in der Abteilung B der Axe  $a$  und zwar schreiten dieselben in

1) Diese Zeitschr. 28, 81.

2) Ebenda 28, 81.

beiden Fällen auf der Oberfläche von dem bei der Abkühlung negativen (freien) Ende aus nach dem positiven (aufgewachsenen) Ende hin. Neben der herrschenden Form der einen Abteilung fanden sich, wenn auch nur vereinzelt, am selben Krystalle auch Ätzfiguren der anderen Abteilung. Ob diese letzteren einer besonderen Anwachs-pyramide angehören, konnte ich beim Baryt nicht nachweisen, da ich die abweichend orientierten nur auf kleinen Spaltstückchen fand. Der Baryt erscheint somit acentrisch polar in bezug auf die beiden Zwillingsachsen der viergliederigen Gruppe, d. h. in bezug auf  $c$  in beiden Abteilungen, außerdem in bezug auf  $a$  in der ersten, in bezug auf  $b$  in der zweiten Abteilung; die dritte Axe ist in beiden Fällen centrisch polar (enantio-polar). Dadurch, daß beide Arten von Zwillingsachsen sämtlich ihre gleichartigen Pole nach außen wenden, erhält die viergliederige Gruppe den Charakter der Individualität.

Die Stelle stärkster elektrischer Erregung ist bei den Krystallen der Abteilung A das freie Ende der Axe  $b$ , bei den Krystallen der Abteilung B das freie Ende der Axe  $a$ ; nach diesen Stellen erfolgt somit die größte Zufuhr von neuem Materiale und nach diesen Richtungen findet das rascheste Wachstum statt.

Fällt die Zwillingsbildung nach einem der drei Pinakoide fort, dann erscheint der Krystall nach der zu dem betreffenden Pinakoide senkrechten Richtung hemimorph<sup>1)</sup>.

## 2. Topas.

### a. Geometrische Formen.

An beiden Enden der verticalen Axe ausgebildete Topaskrystalle sind bekanntlich nicht häufig. Haüy beschrieb zuerst (1822) Krystalle von Brasilien, welche an den beiden Enden der verticalen Axe eine verschiedene Ausbildung zeigten. Hankel erwähnt (1840) Topaskrystalle, »welche an dem einen Ende gegen die Axe geneigte Flächen, am anderen dagegen eine gegen die Axe senkrechte, oft auch am Rande mit sehr kleinen geneigten Facetten versehene Fläche tragen, die durch ihre drusige oder narbige Beschaffenheit in aller Bestimmtheit kundgibt, daß sie kein Durchgang, sondern eine infolge der Krystallisation entstandene Fläche ist«. Er fand derartig ausgebildete Formen unter den sächsischen, sibirischen und namentlich unter den brasilianischen Krystallen. N. v. Kokscharow<sup>2)</sup> erklärt diese Eigentümlichkeit folgenderweise: »Die Topaskrystalle wurden noch in den Bergen in zwei, drei oder mehr Teile in der Richtung ihrer vollkommensten Spaltbarkeit gebrochen«; »wenn jetzt in die Risse der gebrochenen Topaskrystalle die Auflösung des Topasstoffes eindringt, so

1) Vergl. diese Zeitschr. 44 und W. G. Hankel, Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 1874, S. 277.

2) Mater. z. Min. Rußlands 8, S. 211.

bedecken sich alle entblößten Spaltungsflächen mit einer krystallinischen Topaskruste.« Als Beweis für diese Ansicht gibt er an: »Den Grund der eben gegebenen Erklärung habe ich an einem Exemplare aus der Sammlung meines verehrten Freundes P. v. Kotschubey gefunden. Dies Exemplar besteht aus einem Granitstück, auf welchem sich ein Topaskrystall befindet, der in der Richtung seiner vollkommenen Spaltbarkeit in drei Teile gebrochen ist, und dessen entblößte Spaltungsflächen mit einer krystallinischen Topaskruste bedeckt sind« (S. 213). Hankel<sup>1)</sup> wendet gegen diese Deutung namentlich ein, daß die drusige Endfläche noch von kleinen Pyramidenflächen umgeben sei. Er ist der Ansicht, die drusige Endfläche sei ein Zeichen mangelnder Energie der Krystallisationskraft ähnlich wie die matte, senkrecht gegen die Hauptaxe gerichtete Fläche einiger weniger Bergkrystalle. Er erwähnt auch Topaskrystalle, bei welchen »an der einen makrodiagonalen Seitenkante die Flächen des Prismas  $\infty P3$  und eine Fläche von  $\infty P\infty$  auftreten, während sie an der gegenüberliegenden Kante nicht wahrnehmbar sind«. Es können und werden solche Unsymmetrien mit den elektrischen Verhältnissen (Intensität und Ausdehnung der elektrischen Zonen) in Beziehung stehen; auf einen Hemimorphismus, wie wir solchen beim Turmalin haben, weisen sie aber nicht hin, und bedingen auch nicht, wie bei diesem, entgegengesetzte Polarität an den verschiedenen gestalteten Enden der betreffenden Axe<sup>2)</sup>.

P. Groth<sup>3)</sup> schreibt bezüglich der Hemimorphie des Topases: »Die sehr selten an beiden Enden ausgebildeten Krystalle des Topases zeigen bekanntlich oft eine Art von Hemimorphie dadurch, daß besonders die Flächen  $f(014)$  und  $d(101)$  nur an einem Pol auftreten. Unter zahlreichen Krystallen von Altenberg findet man ebenfalls nur wenige oben und unten frei entwickelt; diese zeigen aber die erwähnte Erscheinung fast nur durch verschiedenartige Ausbildung der Flächen angedeutet.« »Ein vollständiger Gegensatz in bezug auf die auftretenden Flächen zwischen den beiden Polen ist also hier nicht zu beobachten.«

H. Baumhauer<sup>4)</sup> bemerkt: »Auf den beiden parallelen Basisflächen erscheinen dieselben Ätzfiguren.« »Die Vertiefungen auf  $\infty P$  sind, soweit ich wenigstens beobachten konnte, nach oben und unten symmetrisch ausgebildet, was, entsprechend dem Verhalten des Turmalins, nicht der Fall sein würde, wenn der Topas in der Richtung der Hauptaxe wirklich hemimorph wäre.«

H. Laspeyres<sup>5)</sup> erklärt die verschiedene Ausbildung der beiden Enden

1) Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 1874, S. 378.

2) Ebenda S. 372.

3) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1870, 22, 390.

4) N. Jahrb. f. Min. 1876, S. 6.

5) Diese Zeitschr. 1877, 1, 354 ff.

der verticalen Axe des Topases als eine nur zufällige Unsymmetrie, also nur scheinbaren Hemimorphismus«. Er begründet diese Ansicht: erstens durch das »häufige Vorkommen trisymmetrischer Krystalle an allen Orten, von wo man disymmetrische kennt, und das ausschließliche Vorkommen trisymmetrischer an gewissen Fundstellen, z. B. Schlaggenwald, Ehrenfriedersdorf, andermal die pyroelektrischen Untersuchungen von Hankel und die Ätzfiguren von Baumhauer«. Die von Groth beschriebene Form der Unsymmetrie bezeichnet Laspeyres als solche »erster Art« und erklärt dieselbe durch ungleiche Centraldistanz der Flächen entstanden. Das Auftreten einer drusigen Fläche (007) mit der besprochenen Umrandung nennt er Unsymmetrie »zweiter Art« und erklärt dieselbe im Sinne Kokscharows. Die Randflächen können nach seiner Ansicht durch Weiterwachsen entstanden sein, und außerdem können die Krystalle an den Stellen, wo die Pyramidenflächen auftreten, leichter abbrechen, weil sie dort dünner sind. Die allermeisten Unsymmetrien zweiter Art hält Laspeyres »zwar auch durch natürliche Spaltung, aber durch natürliche Ätzung der Spaltflächen entstanden«. Ein Krystall von Boa Vista in Brasilien zeigt ein normales Ende, welches wie der ganze Krystall weingelb gefärbt ist, und ein anormales, kurzes, wasserklares Ende hat als Endfläche die Basis, die aber mit einer großen Zahl von kleinen, stumpfpyramidalen Scheinflächen bedeckt ist. Der Wechsel der Farbe ist parallel (004), sehr scharf und die Grenze durch einen hellen Lichtschein, wie bei den Spaltflächen von Apophyllit, auffallend. Diese Art nennt Laspeyres eine »Unsymmetrie dritter Art«.

L. Grünhut<sup>1)</sup> schreibt: »Wenn ich auch glaube, daß man in vielen Fällen mit der Hankel-Grothschen Erklärungsweise das Richtige trifft, daß in anderen Fällen zweifellos eine natürliche Anätzung von Spaltflächen — wie Laspeyres es meint — erfolgt ist, so scheinen andererseits meine Beobachtungen darauf hinzuweisen, daß die Bildung des anders gearteten Endes häufig so vor sich ging, wie es sich Kokscharow vorstellt.« Als Bestätigung der letzteren Vorstellung erwähnt Grünhut einen Krystall aus Rußland. »Dieser Krystall wurde seinerzeit nicht nur auf natürlichem Wege gespalten, sondern das eine der abgespaltenen Fragmente wurde außerdem noch zerbrochen. Von diesen Bruchstücken blieben nur zwei zufällig in unveränderter Lage bei einander und wurden bei dem beginnenden Neuabsatz von Topassubstanz wiederum verkittet; da, wo indes die dislocierte Hälfte des einen Spaltungsstückes gesessen hatte, ist die Basis des anderen überdrust worden, und sind außerdem noch schmale Andeutungen von Pyramidenflächen zur Ausbildung gelangt.« Der vom Verf. abgebildete Krystall<sup>2)</sup> führt auf der gegenüberliegenden Seite gleich-

1) Diese Zeitschr. 1884, 9, 149.

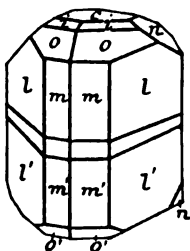
2) Ebenda, Taf. III, Fig. 11.

falls eine große Fläche (004), welche jedoch nicht überdrust ist. Ferner zeigt der untere der beiden Teile auf der linken Seite der Prismenzone eine große Störung, an welcher die Flächen absetzen, die jedoch im Texte nicht erwähnt wird.

S. L. Penfield und J. C. Minor<sup>1)</sup> fanden, daß mit steigendem Hydroxyl- und abnehmendem  $H_2O$ -Gehalt die Brechungsindices zu, dagegen die Stärke der Doppelbrechung sowie die Größe des optischen Axenwinkels beim Topas abnehmen. Da also »die physikalischen Eigenschaften mit der chemischen Natur variieren, so müssen«, nach ihrer Ansicht, »alle Änderungen, denen ein so zusammengesetzter Körper unterworfen wird, mechanische Spannungen und Störungen in der optischen Orientierung der verschiedenen Zonen desselben verursachen«.

Daß durch mechanische Spannungen innerhalb eines nicht an sich schon polaren Körpers keine polaren Erscheinungen hervorgerufen werden können, wurde von mir bereits früher<sup>2)</sup> hervorgehoben.

Fig. 5.



In unserer Sammlung fand ich einen Topaskrystall von Schneckenstein (Fig. 5) mit den Dimensionen  $c = 25$  mm,  $b = 14$  mm,  $a = 10$  mm, welcher in mehrfacher Hinsicht auffällt. In der Prismenzone herrschen die Flächen  $m$  (440) (sehr glänzend) und  $l$  (120). Das obere Ende wird begrenzt von einer glatten Fläche  $c$  (004), welche zwei kleine, scharfkantige Grübchen enthält und schon deshalb nicht als Spaltfläche gelten könnte. Aus etwa  $\frac{1}{2}$  mm Tiefe leuchtet eine glänzende Fläche (004), und dieses Ende erinnert hierdurch an die Unsymmetrie dritter Art von Laspeyres. Ferner liegt links  $n$  (021) verhältnismäßig groß, rechts (021) bedeutend kleiner; die oberen vorderen Flächen  $o$  (444) und (444) sind groß, die oberen hinteren Flächen  $\bar{o}$  (444) und  $\bar{o}$  (444) nur klein; ferner liegen vorne  $i$  (413) und (413), auf der Rückseite fehlt  $i$ ; am unteren Ende herrscht die drusige Fläche (004), umrandet von den vier schmalen Flächen  $o'$  (444) usw. und den beiden Flächen  $n'$  (024) und (024). In der Mitte wird der Krystall von einer Lamelle von ungefähr 2 mm Dicke durchsetzt, welche den Spaltflächen parallel zu gehen scheint, sich aber nach rückwärts zuschärft, so daß die Flächen  $m$  und  $l$  des oberen Teiles mit den Flächen  $m$  und  $l$  des unteren Teiles vorn schwach ausspringende, hinten schwach einspringende Winkel bilden.

Die beobachteten Neigungen der oberen und unteren Prismenhälften zu einander sind:

1) Diese Zeitschr. 1894, 23, 328.

2) Ebenda 44, 363.

$$\begin{array}{l} (110) 20^{\circ} 23', (\bar{1}\bar{1}0) 10^{\circ} 54', (1\bar{1}0) 10^{\circ} 44', (\bar{1}10) 10^{\circ} 50', \\ (120) 10^{\circ} 50', (\bar{1}\bar{2}0) 10^{\circ} 24', (1\bar{2}0) 10^{\circ} 7', (\bar{1}20) 10^{\circ} 10'. \end{array}$$

Die mittlere Lamelle gab nur bei  $(1\bar{1}0)$  ein Bild, woraus sich innerhalb der Beobachtungsfehler gleiche Neigung der Lamelle nach dem oberen und dem unteren Teile des Krystalles ergab. Die Winkel der vier Flächen mit positiver Axe  $a$  sind ausspringend, die vier anderen einspringend. Auf der Rückseite zwischen dem hinteren Ende der Axe  $a$  und dem linken Ende der Axe  $b$  sind die betreffenden Krystallflächen in der Mitte, etwas über die Breite der Lamelle hinausgehend, durch eine unregelmäßige, mit fremder Masse ausgefüllte, aber nur wenig tiefe Höhlung unterbrochen. Auch bei diesem Krystalle wird man zunächst vermuten, er sei im Gebirge etwa in vier Stücke zerspalten, die beiden Risse zwischen den drei oberen Stücken seien zugeheilt, die drusige Oberfläche von  $(00\bar{1})$  das Product einer nachträglichen Überkrustung und das vierte Stück fehle, besonders da sich in der Nachbarschaft der Lamelle mehrere Spalttrisse erkennen lassen. Die Vertiefung auf der Rückseite wäre dann durch Absprengung von Krystallteilen zu erklären. Unverständlich bleibt aber dann, weshalb die beiden Endflächen  $(001)$  und  $(00\bar{1})$  so völlig verschieden ausgebildet sind. Soviel mir bekannt, werden öfter von zwei Basisflächen begrenzte Krystalle angegeben, aber wenn eine Überkrustung erwähnt wird, so trifft es immer nur die eine derselben, und zwar stets die dem flächenreichen Ende gegenüberliegende. P. A. v. Kotschubey<sup>1)</sup> z. B. beschreibt einen nur von  $\{110\}$  und  $\{120\}$  und den beiden Basisflächen begrenzten Krystall, von welchen die eine sich als Spaltfläche zu erkennen gibt, während die andere etwas drusig ist. Wenn  $(001)$  und  $(00\bar{1})$  gleichwertige Flächen sind, warum soll dann immer nur  $(00\bar{1})$ , nicht auch  $(001)$  überkrustet werden?

Die Farblosigkeit des oberen Endes im Gegensatze zu dem unteren ist kein unbedingt zwingender Beweis für die spätere Entstehung des ersteren, denn wir finden z. B. sowohl beim Aragonit von Bilin als auch von Aragonien<sup>2)</sup> unzweifelhaft gleichzeitig entstandene Partien, von welchen die eine gefärbt, die andere ungefärbt ist, und es läßt sich bei diesen Krystallen nachweisen, daß der Unterschied der Färbung nur durch ein verschiedenes elektrisches Verhalten während der Bildung des Krystalles zustande kommt.

Der soeben von mir beschriebene Topaskrystall läßt folgende Erklärung als möglich erscheinen: Die Störung des Krystalles auf der Rückseite war bei diesem (und ebenso auch bei dem von Grünhut beschriebenen) Krystalle die Anwachsstelle. Weil an dieser Stelle die geringste Dicke ist, darum finden sich hier vereinzelte Risse. Die größere Entwicklung von  $n$  auf der linken Seite steht mit dieser in Zusammenhang und ist auf eine

1) Mat. z. Min. Rußlands 2, 350.

2) Diese Zeitschr. 32, 28.

geringere Materialzufuhr nach dieser Stelle zurückzuführen. Infolge der Anwachsstelle am hinteren Ende der  $a$ -Axe ist auch letztere beiderseits nicht gleichmäßig ausgebildet. Die Verschiedenheit von (004) und (00 $\bar{4}$ ) deutet auf Hemimorphie der Axe  $c$ .

Zur Feststellung der Frage, ob die mittlere Lamelle zu dem oberen und unteren Teile des Krystalles in Zwillingstellung in bezug auf eine zu (004) vicinale Fläche steht, bedürfte es der Kenntnis von anderen ähnlichen Krystallen, namentlich des Nachweises, daß die als Zwillingsebene zu deutende vicinale Fläche in allen Fällen dasselbe Axenverhältnis liefert.

#### b. Pyroelektrisches Verhalten des Topases.

Haüy<sup>1)</sup> wurde durch die Beobachtung von pyroelektrischen Erscheinungen am Topas zuerst zu der Vermutung geführt, daß letzterer dem Turmalin entsprechend in bezug auf die Axe  $c$  hemimorph sein müsse. Da nun aber die pyroelektrische Erregbarkeit des Topases sich nicht in der einfachen Weise wie beim Turmalin durch einfache Hemimorphie der Axe  $c$  erklären ließ, und Riess und Rose sogar die elektrische Polarität der Axe  $c$  in Abrede stellten, und man auch keine entsprechenden Ätzfiguren fand, so suchte man, wie es Laspeyres ausdrücklich begründet, auch für die tatsächlich beobachtete Verschiedenheit der Ausbildung von (004) und (00 $\bar{4}$ ) eine andere Erklärung. Inzwischen haben sich aber auch die Ansichten über die pyroelektrischen Erscheinungen am Topas mehrfach geändert.

P. Ermann<sup>2)</sup> fand an Krystallbruchstücken von brasilianischem Topas, daß deren Oberfläche positiv in bezug auf die zur Verticalen senkrechte Richtung sei, negativ in bezug auf die beiden Enden der verticalen Axe.

W. G. Hankel<sup>3)</sup> beobachtete, daß die sibirischen und sächsischen Topaskrystalle, welche am unteren Ende von einer Bruchfläche begrenzt waren, beim Erkalten in der Richtung der verticalen Axe sich acentrisch polar verhielten, daß sie aber außerdem beim Erkalten an den beiden Enden der Axe  $b$  negativ, an den beiden Enden der Axe  $a$  positiv waren. Die nach der verticalen Axe polare Elektrizität besaß bei den sibirischen und sächsischen Krystallen die größere Intensität; bei den brasilianischen Krystallen dagegen trat die Polarität nach der Hauptaxe mehr zurück.

P. Riess und G. Rose<sup>4)</sup> erwähnen, daß der Sinn der Polarität der Axe  $c$  bei brasilianischen Krystallen nicht constant sei; sie schlossen dar-

1) Ausführlichere Angaben über die ältere Literatur gibt Hankel, Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 1871, 14, 395 ff.

2) Abh. der Berliner Akad. 1829, S. 57.

3) Habilitationsschrift 1840.

4) Abh. d. Berliner Akad. 1843. Pogg. Ann. d. Physik 1843, 50, 384.



aus, daß die verticale Axe keine elektrische Axe sei; nur die Axe  $a$  sei an ihren beiden Enden antilog.

Dem gegenüber kam Hankel auf Grund seiner späteren<sup>1)</sup> umfangreichen Untersuchungen zu folgendem Resultate: Die verticale Axe ist bei fast allen Vorkommen, außer bei der Mehrzahl der brasilianischen Krystalle, am ausgebildeten oberen Ende positiv; ist die drusige Fläche (001) am unteren Ende vorhanden, so ist dieses negativ. Auch bei Spaltstücken ist das untere Ende negativ; die Axe  $b$  ist an ihren beiden Enden negativ, die Axe  $a$  positiv. Die Mehrzahl der brasilianischen Topase ist an den Enden der verticalen Axe negativ.

C. Friedel und J. Curie<sup>2)</sup> wiesen nach, daß auch bei den brasilianischen Topasen die verticale Axe eine acentrisch polare Richtung sei, die aber vermutlich durch lamellare Zwillingsbildung nach der Basis mehr zurücktrete. Ferner fanden Dieselben, daß jedes der optisch einheitlichen Felder des Topases auch elektrisch einheitlich sei und sowohl eine horizontale als eine verticale polare Axe besitze.

K. Mack<sup>3)</sup> fand die Beobachtung, daß eine basische Topasplatte elektrisch in mehrere dem optischen Verhalten entsprechende Felder zerfalle, bestätigt. Er unterscheidet wie Hankel zwei Typen der brasilianischen Topase: bei dem ersten Typus konnte er in den Randfeldern keine Polarität der Axe  $c$  nachweisen, sondern nur eine horizontale, welche ungefähr der Axe  $a$  parallel geht. Das positive Ende der Axe  $a$  ist jedesmal nach außen gerichtet. Der mittlere Teil besteht aus vier Feldern, deren Grenzen den beiden Diagonalen  $a$  und  $b$  entsprechen. Jedes derselben ist polar nach  $c$  und ungefähr nach  $a$ . Die positive Richtung der ersteren geht nach oben, die der letzteren nach außen. Die vier Felder sind symmetrisch zu einander in bezug auf (010) bezüglich (100). Beim zweiten Typus ist statt der Axe  $a$  die Axe  $b$  Richtung der elektrischen Polarität, und auch deren positive Richtung nach außen gewendet. Bei den Mittelfeldern ist außerdem die nach dem ausgebildeten Ende gerichtete Seite der Axe  $c$  negativ. »Durch die Gesamtheit der geschilderten Versuche und die daran geknüpften Betrachtungen kommt «Mack» zu dem Schlusse: daß der brasilianische Topas in jedem seiner optisch verschieden orientierten Felder eine einzige elektrische Axe besitzt, welche im allgemeinen mit keiner krystallographischen Hauptaxe zusammenfällt. In je zwei Feldern, welche symmetrisch zu einer der beiden Rhombusdiagonalen liegen, verlaufen auch die elektrischen Axen symmetrisch.« Der von Mack gezogene Schluß ist jedenfalls nicht zwingend, da die Verteilung des Schwefel-Mennige-

1) Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. z. Leipzig 1871, 14, 395 ff.

2) Compt. rend. 1885. Ausz. diese Zeitschr. 12, 205.

3) Ann. d. Phys. 1886, 28, 153 ff. Ausz. diese Zeitschr. 13, 579.

pulvers ebensowohl das Resultat der Gesamtwirkung zweier verschiedener polarer Axen darstellen kann. Auch läßt sich die Ansicht von Laspeyres nicht aufrecht halten, die von Hankel 1871 bekannt gegebenen Beobachtungen sprächen gegen eine Polarität der verticalen Axe. Das Vorkommen von symmetrischer Ausbildung der Axe  $c$  ergibt sich als Folge einer einfachen Zwillingsbildung, der Mangel einer deutlich nachweisbaren Polarität der Axe  $c$  in den Randfeldern als Folge einer wiederholten Zwillingsbildung, wie namentlich auch schon Friedel und Curie nachgewiesen haben. Die gegenwärtig bekannten pyroelektrischen Beobachtungen lassen sowohl eine acentrische Polarität nach  $c$  als eine solche nach  $a$  und nach  $b$  erkennen. Genau so wie beim Baryt muß auch beim Topas die Axe  $c$  die hemimorphe zweizählige Deckaxe der Gruppe und zwar für beide Arten sein. Bei der einen Art tritt hinzu als zweite acentrisch polare Richtung die Axe  $a$ , bei der anderen Art die Axe  $b$ .

Anomale Ätzfiguren fand ich auf (001) von Topaskrystallen ähnlich wie bei Baryt; sie deuten demnach auch auf centrische Polarität.

Bezüglich des optischen Verhaltens des Topases bemerkt H. Rosenbusch<sup>1)</sup>: »Optische Anomalien sind bei den Topasen, zumal den gelben brasilianischen häufig, und wurden bereits von Brewster wahrgenommen. Dünne Platten nach der Spaltbarkeit zerfallen im parallel polarisierten Lichte in mehrere Felder; das Centrum derselben ist ein Rhombus mit den Winkeln des Topasprismas, an jede Seite dieses Rhombus legt sich ein Trapez. Das centrale Feld ist bald einheitlich und besitzt die normalen Auslöschungen parallel den Diagonalen, oder es zeigt seinerseits einen Zerfall in mehrere Felder, beziehungsweise sich kreuzende Lamellen mit einer allenthalben geringen Schiefe der Auslöschung ( $3^{\circ}$ — $5^{\circ}$ ) nach links und rechts von den Diagonalen. Die randlichen Trapeze löschen mit wechselnder Schiefe gegen die Diagonalen (bis zu  $20^{\circ}$ ) des centralen Rhombus aus. Allenthalben erhält man im convergenten Lichte die Interferenzfigur zweiaxiger, senkrecht zur spitzen Bisectrix geschnittener Krystalle mit einer durch die Auslöschungsrichtungen gegebenen Lage der Axenebenen und oft stark mit dem Orte wechselnder Größe des Axenwinkels.«

Das centrale Feld zeigt also in den Fällen, in welchen es einheitlich erscheint, keine Einwirkung der Anwachspyramiden, indem entweder die Basis der letzteren der idealen Fläche (001) parallel geht, oder weil hier die vier bevorzugten Ebenen sich gleichmäßig durchschneiden<sup>2)</sup>. In den Fällen, in welchen es eine regelmäßige Felderteilung aufweist, dürften wohl flache Pyramidenflächen die Basis der Anwachspyramiden sein, welche sich

1) Mikroskopische Physiographie d. Min. 1905, II, 138.

2) Diese letztere Erklärung gilt auch für die in dieser Zeitschr. 44, 367 erwähnten normalen Partien innerhalb der normalen Felder.

nicht durchschneiden. Die Veränderlichkeit des Axenwinkels in den Randfeldern verrät hier einen größeren Wechsel der chemischen Beschaffenheit der verschiedenen Schichten, infolgedessen auch eine stärkere Bevorzugung der der Basis der Anwachspyramiden parallelen Richtungen. Vielleicht tritt hierzu noch ein häufigerer Wechsel der Basis der Anwachspyramiden. Da die Anlagerung über den Seitenflächen überhaupt langsamer erfolgt als über den Endflächen, namentlich gegen Ende des Wachstums, so ist die orientierende Wirkung der schon abgelagerten Moleküle entsprechend geringer und es können deshalb hier feinere Lamellierungen und dementsprechend bedeutendere optische Störungen eintreten.

Die Tatsache, daß die optischen Felder nicht immer den Grenzen der einzelnen Anwachspyramiden entsprechen, sondern zuweilen auch sich kreuzende Lamellen bilden, beweist, daß sich die gleichartigen Schichten in diesen Fällen nicht auf die Basis einer Anwachspyramide beschränken, sondern sich auch in die benachbarten Pyramiden fortsetzen, daß also innerhalb einer Anwachspyramide Schichten eingelagert werden, welche ihren Ursprung oder ihre Wurzel in einer benachbarten Pyramide haben.

### 3. Aragonit.

Das am genauesten untersuchte Aragonitvorkommen ist das von Bilin bezüglich Horschitz in Böhmen<sup>1)</sup>. Die Umgrenzung dieser Krystalle wird im wesentlichen gebildet von  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ . Es gibt kaum einen Krystall dieses Vorkommens, welcher nicht von einer oder mehreren Zwillingslamellen nach  $\{110\}$  durchsetzt wäre.

Zwillinge nach vicinalen Flächen sind meines Wissens beim Aragonit nicht bekannt, jedoch scheinen die vicinalen Flächen, welche namentlich auf  $\{010\}$  vorkommen, durch die Elementarform veranlaßt zu sein, da z. B. die beobachteten Formen  $\infty P_{28}$  (4.28.0) und  $20P_{30}$  (2.60.3) fast das gleiche Axenverhältnis  $a : b$  haben.

Bei der von mir eingehender beschriebenen terrassenförmigen Bildung der Flächen entspricht demnach die »ideale« Lage der resultierenden Ebene  $\{010\}$ , welche die Mittellage der vier einzelnen Ebenen darstellt; an deren Rändern entsprechen die »Böschungen« dagegen den entsprechenden Lagen der hier meist begünstigten Elementarform.

Pyroelektrisch verhalten sich diese Krystalle beim Abkühlen auf  $\{010\}$  negativ, die Kante  $\{110\} : \{1\bar{1}0\}$  ist positiv, die Kante  $\{011\} : \{0\bar{1}1\}$  unelektrisch; die negative Elektrizität von  $\{010\}$  und die positive der Kante  $\{110\} : \{1\bar{1}0\}$  nehmen nach dem aufgewachsenen Ende hin zu.

Die Ätzfiguren auf  $\{001\}$  lassen mehrere Teile des Krystalles erkennen: 1) ein innerer Teil setzt sich hauptsächlich zusammen aus den in der Nähe

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 14, 375; 19, 242; 32, 24.

der Kante  $(011) : (0\bar{1}1)$  abgelagerten Molekülen, außerdem aus solchen, welche in der Nähe der Kante  $(110) : (1\bar{1}0)$  ankrystallisierten. In diesen Teilen herrscht bezüglich der Ätzfiguren centrische Polarität nach  $a$ , secundär nach  $c$ . 2) Die Hauptmasse bilden die Anwachspyramiden über  $(011)$  und  $(0\bar{1}1)$ ; hier herrscht überwiegend centrische Polarität nach  $b$  mit unveränderlichem Sinne der Polarität, zuweilen auch centrische Polarität nach  $a$ , wenn das Wachstum von einer Zwillingssnaht nach  $(110)$  ausging. 3) Die Randzone hat zur Basis der Anwachspyramiden die Flächen  $(010)$  und  $(110)$ . Hier findet ein häufiger Wechsel im Sinne der Polarität statt; in der Nähe von  $(010)$  herrscht wieder centrische Polarität nach  $a$ .<sup>1)</sup>

Der innere Teil ist von den Hauptteilen nach dem Ätzen zuweilen beiderseits durch eine scharfe Rinne getrennt. Diese wird zwar durch die Homogenitätsgrenze veranlaßt; weil sie jedoch von Krystallflächen gebildet wird, verläuft die Rinne geradlinig, während die beiden Felder hier und da mehr oder weniger in einander greifen.

An der Grenze zweier Felder mit verschiedener Polarität folgen die Ätzfiguren zuweilen der resultierenden Richtung.

Entsprechend dem früher von mir aufgestellten Satze, daß diejenigen Gitter- oder Netzlinien, welche einer Homogenitätsgrenze parallel gehen, in der Nähe der letzteren bevorzugt sind im Vergleiche zu denjenigen, welche zu derselben geneigt oder senkrecht verlaufen, indem in jenen seltener eine Umkehrung des Sinnes der Polarität erfolgt, treten die nach  $b$  centrisch polaren Ätzfiguren namentlich in den Hauptfeldern ungestört auf, aber auch hier nur in einiger Entfernung von den Zwillingsgrenzen nach  $(110)$ . Die Beobachtung, daß in dem inneren Felde die anomalen Ätzfiguren nicht der Axe  $b$ , sondern der Axe  $a$  folgen, also der Ebene  $(010)$  parallel gehen, liefert einen neuen Beweis dafür, daß die mittlere Schicht parallel  $(010)$  eine Grenze der Homogenität darstellt.

Die bevorzugte Richtung für diesen Teil des Krystalles ist die parallel der Axe  $a$  laufende Kante  $(011) : (0\bar{1}1)$ ; deshalb findet hier in dieser Richtung eine Umkehr der Polarität nur da statt, wo dieselbe von einer Zwillingsgrenze nach  $(110)$  durchschnitten wird.

Auf  $(001)$  sind die Felder, in welchen die Polarität der Ätzfiguren der Axe  $a$  folgt, nach dem Ätzen stets weniger angegriffen, als die Felder mit der Polarität  $b$ .<sup>2)</sup> Auch diese Erscheinung hängt mit dem vorhin genannten Satze der bevorzugten Netz- oder Gitterlinien zusammen. Die bevorzugte Ebene für die in Frage kommende Anwachspyramide der Hauptmasse ist nicht die Basis, sondern die Fläche  $(011)$ , bezüglich  $(0\bar{1}1)$ . Die bevorzugte Netzlinie während des Wachstums, und deshalb auch bei der Ätzung oder Auflösung ist deshalb nicht die Axe  $b$ , sondern die Projec-

1) Diese Zeitschr. 14, 380 und 32, 35.

2) Diese Zeitschr. 32, 34.

tion von  $b$  oder von  $c$  auf (011), während die Axe  $a$  sowohl der Fläche (001), als der Fläche (011) angehört. Weil das Lösungsmittel vorwiegend den bevorzugten Richtungen des Punktsystems folgt, so verlaufen auch die brachypolaren, nach  $a$  gerichteten Ätzfiguren mehr an der Oberfläche der basischen Platte, während die makropolaren nach  $b$  gerichteten Ätzfiguren auf (001) der Fläche (011) folgend, tiefer in die basische Platte einschneiden.

Die Felder mit brachypolaren Ätzfiguren sind in der Regel mehr oder weniger gelblich gefärbt, die Felder mit makropolaren Figuren farblos. Diese Eigenschaft ist indessen nur eine secundäre Erscheinung.

Auf einer Platte parallel (100) vom unteren Ende eines größeren Krystalles hebt sich das Mittelfeld nach dem Ätzen ebenso ab wie auf (001). Dasselbe erscheint wie die Schnitte der Zwillingslamellen nach (110) makroskopisch mehr weiß, während der übrige Teil farblos ist. Von einer Gelbfärbung ist weder makroskopisch noch mikroskopisch etwas zu erkennen, ein Beweis, daß dieselbe eine secundäre Erscheinung ist. Mikroskopisch erscheint der Mittelstreifen auf (100) mehr granuliert und durch unregelmäßige Furchen, welche mehr oder weniger der Axe  $b$  parallel gehen, zerklüftet. Die Grenze gegen die Hauptmasse ist beiderseits genau geradlinig.

Der innere Teil der Biliner Krystalle läßt sich bezüglich des von Hankel beschriebenen pyroelektrischen Verhaltens auf eine acentrische Polarität nach  $b$  und  $c$  zurückführen: die beim Abkühlen negativen Enden von  $b$  sind nach außen gerichtet, das negative Ende der Axe  $c$  nach dem freien Ende; bei den beiderseits ausgebildeten Krystallen ist auch das negative Ende der Axe  $c$  stets nach außen gerichtet.

Die Axe  $a$  erscheint mit Rücksicht auf die Ätzfiguren centrisch polar. Beim Erwärmen, also auch wohl während der Krystallisation, stießen in der mittleren Ebene (010) demnach elektrisch negative Enden der Axe  $b$  zusammen und dies ist ohne Frage die Ursache, daß hier der basische, also elektrisch positive Farbstoff eingelagert wurde<sup>1)</sup>.

Wie die Untersuchung der vicinalen Flächen lehrt, ist für den Habitus der Biliner Krystalle namentlich die Schnittlinie der Zwillingsgrenzen nach (110) und nach (010) maßgebend. Sie wirkt am äußeren Ende in erster Linie auf größere Entfernungen massenanziehend; die herangezogenen Moleküle lagern sich dann zunächst entsprechend der centrischen Polarität der Axe  $a$  längs der Kante (011): (011) und darauf über die Flächen (011) und (011). Infolgedessen besitzt der auf (001) und (100) wahrnehmbare Mittelstreifen vielleicht auch eine größere Dichte.

Der äußere, über (010) abgelagerte Teil hat seine größte Dicke natürlich am unteren Ende; da hier die negative Elektrizität auf (010) und die

1) Vergl. diese Zeitschr. 34, 28.

positive Elektrizität auf der Kante (110):(1 $\bar{1}$ 0) ihren größten Wert haben, so scheint, daß auch in diesem Teile die Axe  $b$  acentrisch polar ist und ihren analogen Pol nach außen wendet; durch die Ätzfiguren wurde auf (010) centrische Polarität nach  $a$  und nach  $c$  beobachtet.

Während bei Baryt und Topas die Axe  $c$  die hemimorphe Deckaxe der Gruppe darstellt, lassen die Beobachtungen am Aragonit den Schluß zu, daß dies hier die Axe  $b$  ist, während  $a$  und  $c$  an den verschiedenen Stellen des Krystalles ihre Rollen wechseln, indem bald  $a$ , bald  $c$  acentrisch oder centrisch polar auftreten. Bei der über (011) abgelagerten Hauptmasse ist eine zweite acentriche Polarität nicht zu erwarten.

Die acentrische Polarität nach  $c$  beim Baryt und Topas, nach  $b$  beim Aragonit muß als eine echte Hemimorphie bezeichnet werden, die sich von der des Kieselzinkerzes nur graduell unterscheiden kann. Die außerdem namentlich beim Topas, aber auch beim Baryt, noch deutlich erkennbare zweite acentrische Polarität, nach  $a$  oder  $b$ , hat anderen Charakter.

Meine Beobachtung, daß für alle Krystalle eines bestimmten Vorkommens von Strontianit<sup>1)</sup> Hemimorphie nach der Axe  $b$  charakteristisch ist, gab die Veranlassung zu meinen Mitteilungen »Zur Symmetrie der Krystalle«. Das auf Grund der letzteren abgeleitete Resultat lautet also, daß auch der Aragonit, also wohl die ganze Aragonitgruppe, hemimorph nach der Axe  $b$  ist.

Daß beim Aragonit und Baryt keine optischen Anomalien nachweisbar sind, scheint darauf hinzudeuten, daß bei diesen Mineralien die acentrischen Polaritäten den Normalen zu (001), (010) oder (100) zu nahe liegen oder zu schwach sind, um merkliche optische Störungen zu veranlassen.

1) Die zu Anfang dieser Mitteilung erwähnten, aus der Beobachtung am Baryt und Aragonit gewonnenen Regeln gelten auch für Topas.

2) Dieselben lassen sich aus einem dem Quarzmolekül entsprechenden, aber dem rhombischen Systeme nahestehenden Krystallmolekül ableiten.

---

1) Vergl. diese Zeitschr. 14, 69.

# XXXV. Mineralogische Notizen.

Von

**Zoltán Toborffy in Budapest.**

(Hierzu Taf. XI.)

---

## 1. Anglesit aus Broken Hill.

Im Besitze des Ungarischen Nationalmuseums befinden sich einige Anglesitstufen, die aus den Gruben Broken Hill's (Willyama, Südastralien) stammen. Dieser Ort ist nicht nur durch sein Silberbergwerk berühmt, sondern auch als Fundort der verschiedensten Mineralspecies, deren G. Smith allein 40 Arten erwähnt<sup>1)</sup>).

Der Anglesit kommt hier als Oxydationsproduct des Bleiglanzes vor, sehr oft als Pseudomorphose desselben. Ein Teil dieses Galenits ist auch in Weißbleierz umgewandelt, das gewöhnlich — so auch in vorliegendem Falle — dem Anglesit als Unterlage dient, nach Hammonds<sup>2)</sup> Anschauung sogar zu Bleisulfocarbonat damit vermischt ist. Die Krystalle dieses Cerusits wurden durch Mügge<sup>3)</sup> als flächenarme, unscheinbare Zwillinge nach {130} beschrieben. Als Begleitminerale erwähnt Mügge Silber, Embolit, Atakamit, Azurit<sup>4)</sup>, Malachit und Anglesit, von dem er jedoch keine näheren Angaben mitteilt.

Die Anglesitkrystalle des Nationalmuseums sind ziemlich klein; selbst die größten erreichen kaum 3 mm. Meistens sind sie milchweiß und trübe, es kommen aber auch zahlreiche wasserklare, spiegelglänzende Krystalle vor.

Dem Habitus nach kann man drei, wenn auch nicht scharf umgrenzte Modificationen unterscheiden.

I. Besonders an den größeren Krystallen herrscht jene, nach der Basis

---

1) Diese Zeitschr. 25, 294.

2) Ebenda 30, 91.

3) N. Jahrb. f. Min. usw. 1897, 2, 78.

4) Vergl. Const. Steiner, Annales Musei Nat. Hung. 1906, IV, 293.

tafelige Form, bei der im einfachsten Falle nur  $m\{110\}$  und  $c\{001\}$  vorhanden sind; an diese schließt sich fast immer das Doma  $o\{011\}$  an, nicht selten mit  $m$  im Gleichgewichte entwickelt, wodurch eine vierseitige Pyramide entsteht.

Eine so einfache Combination ist aber ziemlich selten. Die gewöhnlichste Form besteht aus den Flächen  $mcaoyzld$ , an die sich gelegentlich die schmalen Streifen von  $\lambda\{210\}$  schließen. Diesen Habitus stellen die Figuren 1 und 2 dar.

II. Bei der zweiten Modification treten schon  $d$  und  $l$  auf Kosten von  $a$  und  $c$  in den Vordergrund, wodurch der Krystall einen elliptischen Durchschnitt gewinnt (Fig. 4, 5). Auch  $x\{111\}$ , das früher nur ein schmaler Streifen war, ist größer entwickelt. Die gewöhnlichste Combination ist hier  $mcaoyzldg\mu\nu\lambda$ .

III. Im dritten Falle herrscht das Doma  $l\{104\}$ , wie es in den Fig. 5 und 6 angedeutet ist. Das Prisma wird durch  $o$ ,  $y$  und  $x$  noch mehr verdrängt;  $g$  und  $\mu$  konnten überhaupt nicht nachgewiesen werden, und anstatt  $\nu$  ist meistens auch  $\varrho$  vorhanden. Weiterhin erscheint in der Zone  $[dx]$   $p\{324\}$ , eine Form, die in den vorigen Fällen abwesend war.

Wenn wir nun sämtliche Beobachtungen zusammenfassen, so wird der Anglesit von Broken Hill durch folgende Formen charakterisiert:

Endflächen	$\left\{ \begin{array}{l} c\{001\} \\ a\{100\} \end{array} \right.$
Prismen	$\left\{ \begin{array}{l} m\{110\} \\ \lambda\{210\} \end{array} \right.$
Orthodomen	$\left\{ \begin{array}{l} l\{104\} \\ d\{102\} \end{array} \right.$
Klinodoma	$o\{011\}$
Pyramiden	$\left\{ \begin{array}{l} x\{111\} \\ g\{113\} \\ y\{122\} \\ \nu\{212\} \\ \mu\{124\} \\ \varrho\{342\} \\ p\{324\} \end{array} \right.$

Von diesen Krystallformen weisen  $y$ ,  $o$ ,  $\mu$ ,  $l$ ,  $d$  und  $a$  die besten Flächen auf; besonders an den kleineren Individuen sind sie vollkommen glatt und glänzend. Die übrigen sind stets rauh, so daß z. B.  $m$  oft gar keine Reflexe liefert; nur  $c$  ist in makrodiagonaler Richtung gestreift.

Wieweit die gemessenen Winkelwerte mit den aus Kokscharows Axenverhältnissen ( $a : b : c = 0,78546 : 4 : 1,28939$ ) berechneten übereinstimmen, ist aus folgender Tabelle ersichtlich.



	Berechnet:	Beobachtet:
$cl = (001):(104) =$	$22^{\circ}29\frac{1}{2}'$	$22^{\circ}27'$
$cd = (001):(102)$	$39\ 23\frac{1}{2}$	$39\ 17\frac{1}{2}$
$co = (001):(011)$	$52\ 12\frac{1}{2}$	$52\ 22$
$oo = (011):(0\bar{1}\bar{1})$	$75\ 35\frac{1}{2}$	$75\ 28\frac{1}{2}$
$\lambda\lambda = (210):(2\bar{1}0)$	$42\ 52$	$42\ 30\ \text{ca.}$
$mm = (110):(1\bar{1}0)$	$76\ 16\frac{1}{2}$	$75\ 44$
$yy' = (122):(\bar{1}22)$	$53\ 25$	$53\ 24$
$xx' = (111):(\bar{1}11)$	$90\ 22$	$90\ 26$
$yo = (122):(011)$	$26\ 43$	$26\ 47$
$xo = (111):(011)$	$45\ 11$	$45\ 16$
$pz = (324):(111)$	$13\ 33$	$13\ 30$
$pm = (324):(110)$	$36\ 48$	$36\ 24$
$pl = (324):(102)$	$24\ 29$	$24\ 39$
$yq = (122):(342)$	$20\ 45$	$21\ 0$
$mq = (110):(342)$	$17\ 10$	$17\ 30\ \text{ca.}$
$o\mu = (011):(124)$	$26\ 55$	$26\ 58$
$gu = (113):(124)$	$11\ 39$	$11\ 42$
$mv = (110):(212)$	$13\ 38$	$13\ 37$

## 2. Blende und Kalkspat aus Bojca.

Bei Gelegenheit einer Excursion nach den Goldlagerstätten Siebenbürgens sammelte ich einige Mineralstufen, die aus dem goldführenden Andesit des Bojcaer Bergwerkes stammen. Von diesen will ich hier drei Exemplare eingehender beschreiben, da die Bearbeitung ihrer Kalkspat- und Sphaleritkrystalle zu einigen neuen Daten führte.

Das eine Exemplar besteht vorwiegend aus Erzen. Die Grundmasse desselben ist derber Quarz mit eingestreuten Pyritkörnchen, die auf der Oberfläche, sowie auch der Quarz, zu 2—3 mm großen Krystallen entwickelt sind. Diesem sitzen stellenweise skalenödrische, stark geriefte und deshalb unmeßbare Kupferkiese auf, nebst schönen Bleiglanz- und Sphaleritkrystallen, die mit ihren glänzenden, gut entwickelten Flächen auffallen.

Die 2—3 mm messenden Krystalle des Bleiglanzes sind die gewöhnlichen Combinationen des Oktaëders und Hexaëders.

I. Die Blende übertrifft den Galenit nicht nur an Menge, sondern hat auch größere, bis 7—8 mm messende Krystalle. Ihre Farbe ist tief schwarz, es finden sich aber auf demselben Stücke auch braune und ganz honiggelbe Individuen.

Die Hauptform der Combination ist das negative Tetraëder  $p_1\{1\bar{1}1\}$ , dessen glänzende Flächen durch matte Streifen und triangulare Zeichnungen erkenntlich sind. Seine Ecken werden manchmal nur durch die vollkommen glatten Flächen des Gegentetraëders  $p\{111\}$  abgestumpft,

gewöhnlich treten aber auch das Rhombendodekaëder  $d\{110\}$  und  $v\{331\}$ ,  $n\{322\}$  hinzu.

Die bezüglichen Winkelwerte sind:

	Berechnet:	Beobachtet:
$pp' = (111):(1\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 34' 44''$		$70^\circ 34'$
$pd = (111):(101)$	$35\ 15\ 52$	$35\ 13$
$dv = (101):(313)$	$13\ 15\ 52$	$13\ 24$
$vp = (313):(111)$	$22\ 0\ 0$	$22\ 0$
$vn = (313):(322)$	$18\ 50\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$ ca.
$pn = (111):(322)$	$44\ 25\frac{1}{2}$	$44\frac{1}{2}$ ca.

Die Flächen des Rhombendodekaëders und Deltoiddodekaëders sind glatt und spiegeln gut, jene des Trigondodekaëders sind aber stark abgerundet und resultieren meistens nur aus dem Schnitte der Zonen  $[313:331]$  und  $[111:133]$ . (Die Gestalt der Sphaleritkrystalle ist aus Fig. 7 ersichtlich.) Als letzte Formation setzt sich auf die erwähnten Mineralien gelbweißer Dolomit, in den bekannten, sattelartig gekrümmten Krystallen.

An beiden anderen Stufen kommen in ähnlicher paragenetischer Reihenfolge dieselben Minerale vor, mit dem Unterschiede, daß hier die Erze zurücktreten und die Mehrzahl der Krystalle aus Quarz, Dolomit und Kalkspat besteht.

II. Die 10—12 mm langen Calcitkrystalle sind gewöhnlich milchweiß, nur an den Spitzen durchsichtig und liegen so den Dolomitrhomboëdern auf, daß sie sich an beiden Enden entwickeln konnten. Die Combinationen bestehen aus folgenden Formen:  $M\{40\bar{4}4\}$ ,  $e\{04\bar{1}2\}$ ,  $n\{44\bar{5}3\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $l\{04\bar{1}5\}$ ,  $y\{32\bar{5}1\}$ ,  $\{52\bar{7}3\}$ ?

Die Hauptform ist  $M$ , deren Flächen immer abgerundet sind, jedoch mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Das negative Rhomboëder  $e$  weist nach  $M$  die größten Flächen auf. Als kleine Abstumpfung erscheint  $r$  in den Zonen  $[en]$  und  $[Mr]$ . Auf den Skalenoëderflächen  $n$  fällt eine schwache Streifung parallel der  $nr$ -Kante ins Auge. Selten erscheinen die glänzenden kleinen Flächen des Rhomboëders  $l$ , wie auch jene des  $y$  nicht häufig vorkommen. Auch in der Zone  $[nr]$ , von  $n\ 7^\circ 50'$  entfernt, beobachtete ich einmal ein gutes Signalbild, das wahrscheinlich dem Skalenoëder  $\{52\bar{7}3\}$  entspricht. Zur Bestimmung der Formen dienten die folgenden Winkelwerte:

	Berechnet:	Gemessen:
$ee = (04\bar{1}2):(\bar{1}012) = 45^\circ\ 3'$		$45^\circ\ 0'$
$er = (04\bar{1}2):(0\bar{1}11)$	$70\ 54\frac{1}{2}$	$70\ 52$
$rr = (10\bar{1}1):(04\bar{1}1)$	$74\ 55$	$74\ 55$
$rn = (10\bar{1}1):(44\bar{5}3)$	$44\ 15$	$43\ 53$
$nn = (44\bar{5}3):(5\bar{1}13)$	$18\ 7$	$17\frac{1}{2}$ ca.

	Berechnet:	Gemessen:
$rM = (10\bar{1}1) : (40\bar{1}1) = 31^{\circ} 10\frac{1}{2}'$		$31^{\circ} 3'$
$el = (01\bar{1}2) : (04\bar{1}5) \quad 12 \quad 2$		$12\frac{1}{2} \text{ ca.}$
$ny = (41\bar{5}3) : (32\bar{5}1) \quad 23 \quad 1$		$22\frac{1}{2} \text{ ca.}$
$(41\bar{5}3) : (52\bar{7}3) \quad 8 \quad 14$		$7^{\circ} 50' \text{ ca.}$

Zum Schlusse will ich noch erwähnen, daß Kalkspat aus Bojca in der Literatur schon beschrieben wurde, und zwar in Breithaupts Mineralogie<sup>1)</sup>, wo er im Abrisse »4. Species, Carbonites Eugnosticus« vorkommt. Nach Breithaupt ist die Hauptform dieser »Species«  $R3(21\bar{3}1)$ , combinirt mit  $\frac{1}{2}R3(21\bar{3}4)$ ,  $\infty R(10\bar{1}0)$ ,  $-\frac{1}{2}R(01\bar{1}2)$ ,  $\frac{2}{3}R\frac{2}{3}(71\bar{8}9)$ ,  $R\frac{2}{3}(51\bar{6}4)$ ,  $R4(53\bar{8}2)$ ,  $R(10\bar{1}1)$  und  $4R(40\bar{1}1)$ . F. X. Zippe<sup>2)</sup> erwähnt  $-\frac{1}{2}R(05\bar{5}1)$  als Grundform dieses Kalkspates und Benkő<sup>3)</sup> das Rhomboëder  $R3$ , mit  $4R$ ,  $-\frac{1}{2}R$  und  $-2R$ . Der oben beschriebene Calcit stimmt mit keiner dieser Combinationen überein.

### 3. Kalkspat aus Salgótarján.

Der Fundort des im folgenden beschriebenen Kalkspats ist der Basaltsteinbruch am Ereszlényberge neben dem Kohlenbergwerke Salgótarján (Comitat Nógrád). Der dunkelgraue Basalt schließt stellenweise kleinere-großere Hohlräume ein, die manchmal mit farblosen oder weißen Phillipsitkryställchen ausgekleidet sind. Aus diesen Phillipsitdrusen ragen zu strahligen Gruppen vereint die gelblichen oder dunkel weingelben Krystalle des Kalkspates hervor. Sie sind meistens nur etwa 0,5—3 mm lang, nach Angaben der Arbeiter wurden aber nicht selten fingerlange Exemplare gefunden.

Was an diesem Kalkspat zuerst ins Auge fällt, ist seine fast prismatische Gestalt. Scheinbar herrscht an ihm das Prisma, bei der goniometrischen Messung wird es jedoch klar, daß die Hauptform ein sehr spitzes Skalenoëder ist, dessen Kantenwinkel von dem des Prismas kaum einige Grade abweicht. Ähnliche Krystalle beschrieb A. Sachs<sup>4)</sup> aus Tharandt, an welchen jedoch nicht ein Skalenoëder, sondern ein sehr steiles Rhomboëder die charakteristische Form verursacht. Viel interessanter sind die durch Sansoni<sup>5)</sup> aus Andreasberg beschriebenen Krystalle und speciell ein Typus derselben, der mit meinen Exemplaren aufs genaueste übereinstimmt, obzwar die Verhältnisse des Vorkommens an beiden Orten gänzlich verschieden sind.

Die Calcite von Salgótarján sind ziemlich flächenarm. An den einfachsten treten nur zwei, an den meisten aber vier Formen in Combination;

1) Vollständ. Handb. der Mineral. 1844, 2, 244.

2) Übersicht der Krystallgestalten des rhomboëdrischen Kalkhaloides.

3) Értésítő az erd. Múzeum egyl. orv. term. tud. szakoszt. Kolozsvár, 1888.

4) Diese Zeitschr. 1902, 36, 449.

5) Diese Zeitschr. 1885, 10, 545.

an einem Krystalle waren außer diesen noch andere, abgerundete kleine Flächen vorhanden.

Die beobachteten Formen sind:

$$\begin{aligned} r &= R\{10\bar{1}1\} \\ w &= -\frac{1}{4}R\{0.11.\bar{1}\bar{1}.4\} \\ R\frac{1}{3} &\{8.5.\bar{1}\bar{3}.3\} \\ R8 &\{9.7.\bar{1}\bar{6}.2\} \\ R13 &\{7.6.\bar{1}\bar{3}.4\} \\ *'x &= R15\{8.7.\bar{1}\bar{5}.4\}^1) \\ R17 &\{10.7.\bar{1}\bar{7}.4\} \\ *+ &= -R\frac{1}{4}\{15\bar{6}4\}. \end{aligned}$$

Da die Flächen zumeist nur etwas angegriffen sind, stimmen die gemessenen und berechneten Werte befriedigend überein.

	Berechnet:	Gemessen:
$rr = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$= 74^{\circ}55'$	$74^{\circ}55'$
$w.w. = (0.11.\bar{1}\bar{1}.4) : (\bar{1}\bar{1}.0.11.4)$	$109 \quad 4$	$108 \quad 42$
$rw = (10\bar{1}1) : (0.11.\bar{1}\bar{1}.4)$	$35 \quad 5$	—
$R\frac{1}{3} \cdot R\frac{1}{3} = (8.5.\bar{1}\bar{3}.3) : (13.5.\bar{8}.3)$	$43 \quad 24$	$43 \quad 13$
$(8.5.\bar{1}\bar{3}.3) : (\bar{1}\bar{3}.8.5.3)$	$72 \quad 10\frac{1}{2}$	$72 \quad 2\frac{1}{2}$
$R8 \cdot R8 = (9.7.\bar{1}\bar{6}.2) : (16.\bar{7}.9.2)$	$43 \quad 36$	$43 \quad 30$
$(9.7.\bar{1}\bar{6}.2) : (\bar{1}\bar{6}.9.7.2)$	$67 \quad 25\frac{1}{2}$	$67 \quad 29\frac{1}{2}$
$R13 \cdot R13 = (7.6.\bar{1}\bar{3}.4) : (13.\bar{6}.7.4)$	$54 \quad 44$	$54 \quad 40$
$(7.6.\bar{1}\bar{3}.4) : (\bar{1}\bar{3}.7.6.4)$	$64 \quad 47\frac{1}{2}$	$64 \quad 49\frac{1}{2}$
$R15 \cdot R15 = (8.7.\bar{1}\bar{5}.4) : (15.\bar{8}.7.4)$	$55 \quad 45\frac{1}{2}$	$55 \quad 44\frac{1}{2}$
$(8.7.\bar{1}\bar{5}.4) : (\bar{1}\bar{5}.8.7.4)$	$64 \quad 22\frac{1}{2}$	$64 \quad 26$
$r \cdot R15 = (10\bar{1}1) : (8.7.\bar{1}\bar{5}.4)$	$47 \quad 26$	$47 \quad 24$
$R17 \cdot R17 = (10.7.\bar{1}\bar{7}.4) : (17.\bar{7}.\bar{1}\bar{0}.4)$	$55 \quad 48\frac{1}{2}$	$55 \quad 58$
$(10.7.\bar{1}\bar{7}.4) : (\bar{1}\bar{7}.10.7.4)$	$63 \quad 58$	$63 \quad 43$
$-R\frac{1}{4} \cdot -R\frac{1}{4} = (15\bar{6}4) : (\bar{1}\bar{6}\bar{5}4)$	$44 \quad 10$	$44 \quad 26\frac{1}{2}$

Die Combination besteht zumeist aus einem Sklenoëder zwischen  $R17$  und  $R8$ , weiterhin aus  $-\frac{1}{4}R$  und  $R$ . Nicht selten ist die Combination von  $R17$  und  $-\frac{1}{4}R$ , die dem erwähnten Andreasberger Kalkspat aufs genaueste entspricht (Fig. 9).  $R17$  wird gelegentlich durch die gleichwertige neue Form  $R15$  ersetzt, deren Flächen nur selten ganz glatt, sondern meistens den  $R$ -Kanten parallel gestreift sind. Ihre Bestimmung stieß auf nicht geringe Schwierigkeiten, da bei solch steilen, dem Prisma naheliegenden Formen das Schwanken des Kantenwinkels schon mit einigen Minuten im Parameterverhältnis der Hauptaxe beträchtliche Unterschiede verursacht. Die Übereinstimmung der Kantenwinkel und besonders die Constanz des Winkels  $R.R15$  berechtigt jedoch die Annahme dieser neuen

1) Die mit \* bezeichneten Formen sind neu.

Form zwischen die schon bekannten  $R16$  und  $R13$ .  $R8$  kommt immer mit  $\frac{1}{4}R$  zusammen vor (Fig. 40). Die übrigen Skalenoëder der Reihe  $R-R17$  treten nur vereinzelt an Stelle der oben erwähnten auf.

Endlich soll hier noch eine interessante Erscheinung erwähnt werden, nämlich die enorme Entwicklung einiger Feldspäte des Basalts; man findet in diesem grauen, feinkörnigen Gestein bis kinderfaustgroße, weiße, durchscheinende Oligoklase, die zwar keine gute krystallographische Umgrenzung besitzen, aber an den Spaltflächen die Zwillingsfurchen äußerst deutlich erkennen lassen. In Basalten sind so große Krystalle wohl nicht sehr gewöhnlich.

#### 4. Kalkspat aus dem „Kühlen Tal“ bei Budapest.

Im Jahre 1899 beschrieb G. Melczer<sup>1)</sup> einige Calcitkrystalle aus der Umgebung von Maria-Einsiedel (neben Budapest); da ich ebenfalls von dieser Gegend — namentlich aus den Kalksteinbrüchen des Kühlen Tals bei Maria-Einsiedel — schöne Krystalle bekam, die mit Melczers Daten in Zusammenhang gebracht werden können, will ich dieselben in folgendem näher beschreiben.

Sämtliche Krystalle sind wasserklar, mit etwas corrodiierten Flächen. Ihr skalenoëdrischer Habitus wird — gleichwie bei Melczers Krystallen — durch  $v(21\bar{3}1)$  bedingt. Die beobachteten zwölf Formen, von denen acht immer vorhanden waren, sind:  $a\{41\bar{2}0\}$ ,  $r\{40\bar{1}1\}$ ,  $M\{40\bar{4}1\}$ ,  $v\{13.0.\bar{1}\bar{3}.1\}$ ,  $k\{50\bar{5}2\}$ ,  $e\{04\bar{1}2\}$ ,  $f\{02\bar{2}1\}$ ,  $g\{50\bar{5}2\}$ ,  $v(21\bar{3}1)$ ,  $y\{32\bar{5}1\}$ ,  $V\{62\bar{8}1\}$ ,  $x\{13\bar{4}1\}$ . Die Combination ist sehr constant und entspricht der Fig. 44; es herrschen die glatten, oder der Kante  $[rv]$  parallel gestreiften Flächen des  $v$ , manchmal alternierend mit  $y$ . Die stumpfen Mittelkanten desselben werden stets durch  $k$  modificiert. In der Zone  $[40\bar{1}1:50\bar{5}2]$  erscheint auch  $M$  mit sehr guten, und  $v$  mit rauhen, geätzten Flächen. Erstere Form ist auch an Melczers Krystallen anwesend, an Stelle der letzteren finden wir dort aber  $\{18.0.\bar{1}\bar{8}.1\}$ , nebst einem anderen, »ungefähr in die Nähe des  $\{12.0.\bar{1}\bar{2}.1\}$  gehörenden« Rhomboëder, das möglicherweise eben meinem  $\{13.0.\bar{1}\bar{3}.1\}$  entspricht. Sehr schlecht sind die Flächen des  $\{62\bar{8}1\}$ , die nur mit Hilfe der  $[vM]$ -Zone, der sie angehören, festgestellt werden können.

Am unsichersten war die Form  $x$  zu bestimmen, da sie stets so abgerundet ist, daß ich nur an zwei Krystallen ihren Kantenwinkel zu  $26^\circ 40'$  messen konnte; da sie auch in der Zone der ebenfalls anwesenden  $y$ -Flächen liegt, berechtigt obiger Wert die Annahme derselben. Auch können wir sie vielleicht mit Melczers negativen Skalenoëderflächen, die »infolge ihrer conischen Abrundung an keinem Krystalle bestimmt werden konnten«, als identisch betrachten.

1) Földtani Közlöny 1899, 460. Ref. diese Zeitschr. 31, 621.

Eine Übersicht der benützten Winkelwerte bietet die folgende Tabelle:

	Berechnet:	Beobachtet:
$rr. = (40\bar{1}\bar{1}) : (1\bar{1}01)$	$= 74^{\circ}59'$	$74^{\circ}55'$
$vv = (21\bar{3}\bar{1}) : (3\bar{1}\bar{2}1)$	35 56	35 36
$(2131) : (\bar{2}3\bar{1}1)$	75 22	75 22
$VV = (62\bar{8}\bar{1}) : (26\bar{8}1)$	35 40 ca.	35 52
$rM = (40\bar{1}\bar{1}) : (40\bar{1}1)$	34 $16\frac{1}{2}$	34 10
$r.v = (40\bar{1}\bar{1}) : (13.0.\bar{1}\bar{3}.1)$	44 40	40 56
$vk = (21\bar{3}1) : (50\bar{5}2)$	47 56	47 58
$re = (40\bar{1}\bar{1}) : (01\bar{1}2)$	37 $28\frac{1}{2}$	37 $27\frac{1}{2}$
$vf = (2131) : (02\bar{2}1)$	37 40	37 41
$xx = (13\bar{1}1) : (\bar{1}4\bar{3}1)$	26 40 ca.	26 44
$yy = (32\bar{5}\bar{1}) : (\bar{3}5\bar{2}1)$	70 59	70 59

## XXXVI. Neuere Beobachtungen am Baryt des Binnentales.

Von

H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz) und  
C. O. Trechmann in Castle Eden (England).

(Hierzu Taf. XII.)

Der Baryt ist eines der weniger häufig vorkommenden Mineralien des Dolomits vom Lengenbach im Binnentale. Krystalle desselben sind schon früher mehrfach beschrieben worden. Neminar<sup>1)</sup> bestimmte einen größeren Krystall auf Grund seiner Messungen und einer spectroscopischen Untersuchung als Barytocölestin. Seine gemessenen und berechneten Winkel stimmen jedoch wenig genau unter einander, und das berechnete Axenverhältnis liegt nicht zwischen demjenigen des Baryts und des Cölestins. V. Goldschmidt bemerkt hierzu in seinem Index der Krystallformen<sup>2)</sup>: »Barytocölestin kann nach den bisher vorliegenden Untersuchungen noch nicht als ein selbständiges Mineral angesehen werden. Die einzige specielle Arbeit über die Krystallformen des Barytocölestins von Neminar enthält so viele Fehler und erscheint so unzuverlässig, daß aus ihr, selbst unter Anwendung einer kritischen Discussion der Angaben, sichere Schlüsse nicht gezogen werden können. Axenverhältnis und Winkel sind unrichtig gerechnet.« Nach Grünling<sup>3)</sup> lassen die Binnentaler Barytkrystalle in Form und Farbe zwei von einander ganz verschiedene Typen erkennen, welche sich aber nichtsdestoweniger auf derselben Stufe neben einander finden können. Die Krystalle des einen Typus stellen Täfelchen bzw. kurze Prismen von höchstens 2 mm Durchmesser dar, welche von den einfachsten Formen  $c(001)$ ,  $m(110)$  und  $d(102)$  gebildet werden. Die Farbe ist hell

1) Tschermak, Min. Mitt. 1876, 59 (Die Krystallform des Barytocölestins).

2) Index der Krystallformen 1, 285.

3) Diese Zeitschr. 1884, 8, 243.

erbsengelb, die Krystalle sind etwas trüb und matt. Die gemessenen Winkel stimmen ziemlich gut mit den für Baryt berechneten überein. Spectroskopisch wurde nur Baryum und eine (wohl von anhaftendem Dolomit herrührende) Spur von Calcium, hingegen kein Strontium gefunden. Die Krystalle des anderen Typus, welche nach der Brachydiagonale gestreckt sind, also in der gewöhnlichen Ausbildungsweise des Cölestins erscheinen, sind farblos und wasserhell und zeigen folgende Formen:  $c(001)$ ,  $m(110)$ ,  $o(011)$ ,  $d(102)$ ,  $x(041)$ ,  $a(100)$ ,  $u(101)$ ,  $l(104)$ , oder auch nur  $c$ ,  $o$ ,  $m$ ,  $d$  und  $x(111)$ , wobei stets  $c$ ,  $m$  und  $o$  vorherrschen. Die Messungen stimmen hier sehr gut mit der Berechnung überein. Die spectroscopische Untersuchung ergab nur Baryum.

Ein von Scharizer<sup>1)</sup> gemessener und abgebildeter Krystall ist nach der Brachydiagonale säulenförmig entwickelt, wobei an den Enden dieser Axe die Flächen von  $y(122)$  und  $z(111)$  die relativ größte Ausdehnung erreichen, während  $m(110)$  sehr zurücktritt. Dieser Krystall entspricht also in seiner Ausbildungsweise dem von Neminar beschriebenen, indem er wie dieser am Ende der Axe  $a$  spitzpyramidal erscheint. Der Krystall stellt eine Combination dar von  $o(011)$ ,  $b(010)$ ,  $y(122)$ ,  $z(111)$ ,  $d(102)$ ,  $l(104)$ ,  $m(110)$ ,  $r(112)$ . Aus der sehr guten Übereinstimmung der zahlreichen gemessenen mit den für Baryt berechneten Winkeln schließt Scharizer, daß die Zugehörigkeit dieses Krystalles zum Baryt zweifellos sei.

In einer kurzen Notiz theilte H. Baumhauer<sup>2)</sup> 1903 mit, daß die von ihm an einem, dem von Neminar beschriebenen recht ähnlichen Krystalle ausgeführten Messungen auf das Axenverhältnis  $a:b:c = 0,8132:1:1,3123$  führten, welches dem des Baryts sehr nahe kommt, bzw. demselben fast gleich gesetzt werden kann (nach Helmhacker<sup>3)</sup> kommt dem Baryt das Verhältnis zu:  $0,8152:1:1,3136$ , nach v. Kokscharow<sup>4)</sup>:  $0,814312:1:1,311075$ ).

Die im folgenden mitgetheilten neuen Beobachtungen wurden von uns im Laufe einer Reihe von Jahren gemacht. Es ergab sich dabei, daß der Baryt des Binnentales in der That eine große Mannigfaltigkeit im Habitus seiner Krystalle aufweist, und daß neben solchen Krystallen, welche ungefähr äquidimensional erscheinen, solche auftreten, die nach einer der drei krystallographischen Axen gestreckt sind. Dann aber zeigte sich, daß die Winkelverhältnisse dieser sämtlichen, oft sehr flächenreichen Krystalle so vollkommen mit denjenigen des Baryts übereinstimmen, daß man jene Krystalle auch nur als solche dieses Mineralen betrachten muß, keine

1) Diese Zeitschr. 1899, 30, 299.

2) Eclogae Geol. Helv. 1903, 7, 351.

3) Baryte des eisensteinführenden böhm. Untersilurs, k. Akad. d. Wiss. Wien 1872.

4) Materialien zur Mineralogie Rußlands 1875, 7, 25.



derselben aber als Barytocölestin ansehen kann. Dieser Schluß wurde bekräftigt durch das Resultat der chemischen Untersuchung von Krystallen desjenigen Typus, welcher dem von Neminar beschriebenen Krystalle entspricht, die also zuerst für den Barytocölestin in Anspruch genommen werden. Die dem von uns gewonnenen Ergebnisse widersprechenden, in der mineralogischen Literatur noch cursierenden Angaben bedürfen also einer Correctur.

### Typus I (pyramidaler Typus).

Im October 1903 erhielt der Eine von uns eine kleine Dolomitstufe, auf welcher etwa ein Dutzend kleiner, wasserklarer und starkglänzender Barytkrystalle sich befand, welche wegen der reichen Formenentwicklung die Aufmerksamkeit auf sich lenkten. Begleiter waren: Dolomit, Quarz, Pyrit und zersetzter Jordanit. Der größte Barytkrystall hatte etwa 3 mm, die übrigen etwa 1 mm in den größten Dimensionen, aber die Ausbildung aller war eine vollständig verschiedene von den bisher beschriebenen Krystallen dieses Fundortes, welche mehr einen domatischen Habitus, gestreckt nach der Axe  $a$ , besitzen, oder dicktafelförmig durch Vorwalten der Basis  $c$  sind. Die neuen Krystalle sind kurzprismatisch mit vorwaltendem  $m(110)$ ,  $d(102)$  und  $c(001)$ , deutlichem  $o(041)$  und  $y(122)$ , und sind charakterisiert durch eine an jedem Krystalle groß und schön entwickelte Reihe von Protopyramiden, nämlich  $x(111)$ ,  $r(112)$ ,  $f(113)$ ,  $q(114)$ ,  $v(115)$ . Sämtliche Flächen, mit Ausnahme der vertical gestreiften und etwas gewölbten, sehr schmalen Brachyprismen und der undeutlich entwickelten Fläche  $a(100)$ , waren glatt, eben und glänzend und zu genauen Messungen tauglich. Die Ausbildungsweise dieser Krystalle mit den hauptsächlichsten Formen ist in Fig. 1 wiedergegeben und kann als pyramidaler Typus bezeichnet werden.

Die an diesen Krystallen im ganzen beobachteten Formen sind:  $c(001)$ ,  $b(010)$ ,  $a(100)$ ,  $m(110)$ ,  $\eta(230)$ ,  $n(120)$ ,  $\chi(130)$ ,  $\zeta(320)$ ,  $o(041)$ ,  $u(101)$ ,  $d(102)$ ,  $l(104)$ , vicinale (4.0.80),  $x(111)$ ,  $r(112)$ ,  $f(113)$ ,  $q(114)$ ,  $v(115)$ ,  $y(122)$ ,  $\mu(124)$ . Eine Fig. 1 ganz ähnliche, an einer Reihe kleiner, wasserheller Krystalle von einer anderen Stufe beobachtete Combination ist in Fig. 2 in gerader Projection auf die Basis abgebildet. Es treten zu den in Fig. 1 gezeichneten Formen hinzu  $w(106)$  und  $\lambda(210)$ , während hier  $v(115)$  und  $u(101)$  fehlen.

Die guten und sehr guten Messungen, welche an fünf Krystallen (A) der ersten und an vier solchen (B) der zweiten Stufe gemacht wurden, ergaben folgende Zahlen:

	A.	B.	Berechnet	
			Helmhacker:	v. Kokscharow:
$(110):(1\bar{1}0)$	$78^{\circ}45\frac{1}{2}'-23\frac{1}{2}'$	$78^{\circ}47', 17\frac{1}{2}'$	$78^{\circ}22\frac{1}{2}'$	$78^{\circ}18\frac{1}{2}'$
$(110):(010)$	$50\ 46\frac{1}{2}-51$	—	$50\ 48\frac{1}{2}$	$50\ 50\frac{1}{2}$

	A.	B.	Berechnet	
			Helmhacker:	v. Kokscharow:
(110):(111)	—	25° 40 $\frac{1}{2}$ '—43 $\frac{1}{2}$ '	25° 44 $\frac{1}{2}$ '	25° 43'
(011):(011)	74° 44 $\frac{1}{2}$ '	—	74 33 $\frac{1}{2}$	74 40
(001):(011)	52 39, 39 $\frac{1}{2}$ '	—	52 43	52 40
(001):(104)	21 54, 56 $\frac{1}{2}$	—	21 56 $\frac{1}{2}$	21 55 $\frac{1}{2}$
(001):(102)	38 53 $\frac{1}{2}$ , 54	—	38 51 $\frac{1}{2}$	38 50
(001):(111)	64 19 $\frac{1}{2}$	64° 15'—19 $\frac{1}{2}$ '	64 18 $\frac{1}{2}$	64 17
(001):(112)	46 6 $\frac{1}{2}$	—	46 6 $\frac{1}{2}$	46 4 $\frac{1}{2}$
(001):(113)	34 43 $\frac{1}{2}$	—	34 43 $\frac{1}{2}$	34 44 $\frac{1}{2}$
(001):(114)	27 24 $\frac{1}{2}$	—	27 26 $\frac{1}{2}$	27 26
(001):(115)	22 33 $\frac{1}{2}$	—	22 34 $\frac{3}{4}$	22 33

Die hier mitgeteilten Winkel schließen sich zum Teil eng an die von Helmhacker, zum Teil an die von v. Kokscharow berechneten Werte an. Auch bei einem weiteren, Fig. 2 ähnlichen Krystalle findet eine sehr nahe Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den obigen für Baryt berechneten Winkeln statt.

Später wurden noch andere Dolomitstufen erhalten, welche den mit A bezeichneten ganz ähnlich ausgebildete Krystalle trugen; die letzteren sind teilweise bis 5 mm groß. Herr Seligmann besitzt einen solchen besonders großen und modellartig gebildeten Krystall.

### Typus II (prismatischer Typus).

Eine weitere Stufe mit denselben Begleitmineralien, wie bei A, nebst Blende, zeigte Krystalle von mehr prismatischer Ausbildung durch Vorwalten von  $m(110)$ ,  $b(010)$  und  $o(011)$ , mit groß entwickeltem  $\chi(130)$  und (bei fehlendem  $a(100)$ ) zurücktretenden Protopyramiden. Diesen Habitus könnte man als prismatischen bezeichnen, doch geht derselbe wohl in Varianten in den pyramidalen über; er ist in Fig. 3 dargestellt. Die an diesen Krystallen (C) beobachteten Formen sind:  $b(010)$ ,  $c(001)$ ,  $m(110)$ ,  $\eta(230)$ ,  $n(120)$ ,  $\chi(130)$ ,  $o(011)$ ,  $d(102)$ , vicinale (1.0.80),  $\alpha(111)$ ,  $r(112)$ ,  $f(113)$ ,  $q(114)$ ,  $v(115)$ ,  $y(122)$ . An einem Krystalle befindet sich noch eine schmale Fläche, zonal zwischen  $o(011)$  und  $\chi(130)$ , für welche sich aus der beobachteten Neigung zu  $o$  und  $\chi$  (ca. 20° 8' und 22° 28') das Symbol (163) herleitet (aus Helmhackers Axen berechnete Winkel: 19° 36' und 22° 58'). Diese Pyramide gehört zu den für den Baryt noch nicht definitiv festgestellten Formen.

Eine weit einfachere Combination weist ein Krystall (D) einer anderen Stufe auf, welchen man diesem Typus zurechnen kann. Fig. 4 zeigt denselben in gerader Projection auf die Basis mit  $c$ ,  $d$ ,  $o$ ,  $\alpha$ ,  $m$ ,  $b$ ,  $a$ ,  $u$ . An diesem Krystalle erscheint äußerst schmal noch  $w(106)$ . Gleichfalls hierhin

sind die Krystalle (E) einer dritten Stufe zu rechnen, von welchen einer ebenfalls auf die Basis projiziert in Fig. 5 dargestellt ist. Hier herrschen  $m$ ,  $b$  und  $d$  weit über die anderen Flächen vor, während  $o$  mehr zurücktritt. Diese Krystalle zeigen scheinbar den gewöhnlichen Habitus der Cölestinkrystalle, indes führt die Beobachtung der basischen Spaltbarkeit alsbald zur richtigen Aufstellung derselben.

An den hier beschriebenen Krystallen C und D wurden folgende gute bis sehr gute Messungen gemacht:

	C.	D.
(110): (170)	$78^{\circ}19\frac{1}{2}' - 20\frac{1}{2}'$	$78^{\circ}45'$
(110): (010)	$50\ 48\frac{1}{2} - 50$	$50\ 50\frac{1}{2}$
(110): (111)	—	$25\ 44\frac{1}{2} - 43\frac{1}{2}'$
(100): (102)	—	$54\ 40$ (ber. H. $54^{\circ}8\frac{1}{2}'$ , v. K. $54^{\circ}40'$ )
(010): (130)	$22^{\circ}44\frac{1}{2}', 46\frac{1}{2}'$ (ber. H. $22^{\circ}44\frac{1}{2}'$ , v. K. $22^{\circ}45\frac{3}{4}'$ )	
(001): (111)	$64^{\circ}18\frac{1}{2}'$	—
(001): (112)	$46\ 6\frac{1}{2}$	—
(001): (113)	$34\ 42$	—

An zwei von den mit E bezeichneten Krystallen wurden u. a. folgende Werte erhalten:

(110): (170)	$78^{\circ}47\frac{1}{2}'$
(110): (111)	$25\ 38, 41'$
(001): (111)	$64\ 48 - 24\frac{1}{2}'$
(001): (102)	$38\ 50\frac{1}{2}$
(102): (702)	$77\ 44\frac{1}{2}$ (ber. H. $77^{\circ}43'$ , v. K. $77^{\circ}40\frac{1}{4}'$ )
(011): (071)	$405\ 22$ (ber. H. $405^{\circ}26\frac{1}{4}'$ , v. K. $405^{\circ}20'$ )
(010): (011)	$37\ 47\frac{1}{2}$ (ber. H. $37^{\circ}46\frac{3}{4}'$ , v. K. $37^{\circ}20'$ )
(001): (112)	$46\ 7\frac{1}{2}$
(001): (113)	$34\ 39\frac{1}{2}, 43'$
(001): (115)	$22\ 32\frac{1}{2}$

Wie man sieht, stimmen auch hier die beobachteten mit den für Baryt berechneten Zahlen sehr gut überein. Dasselbe gilt von einem weiteren prismatischen Krystalle mit stark vorherrschenden  $m$  und  $c$ , an welchem zahlreiche Messungen gemacht wurden.

### Typus III (domatisch nach Axe $a$ ).

Eine im Jahre 1906 erworbene größere Dolomitstufe war in einem Drusenraume reichlich besetzt mit schönen bis zu 5 mm langen und 2 mm breiten Barytkrystallen der von Neminar und Scharizer beschriebenen Ausbildungsweise, aber mit größer entwickeltem  $m$  und  $b$ , begleitet von Hyalophan, Dolomit, Quarz, Pyrit, derbem Baumhauerit (?) und kleinen

Rutilkryställchen. Wenn die bisher beschriebenen Krystalle wasserklar waren mit höchstens einem ganz geringen bläulichen Anhauche, so haben die letztgenannten Krystalle (F) auf der Stufe eine deutliche graublaue Färbung, welche dieselben von dem weißen, körnigen Dolomit und den anderen farblosen Mineralien abhebt. Individuell sind die Krystalle jedoch fast farblos mit hohem Glasglanze und glänzenden, meist ebenen Flächen. Dieselben sind jedoch aufgebaut aus meistens sehr vielen hypoparallelen Subindividuen, welche nur an dem freien Ende einer solchen Gruppe in ein einheitlich gebildetes Individuum auslaufen. Zur genauen Messung ist deshalb nur ein solcher, meist kleiner Endkrystall brauchbar; dabei müssen alle störenden Reflexe der Subindividuen abgedeckt werden. Dann erhält man auch von fast allen Flächen Messungen, welche genau mit den Winkeln des Baryts übereinstimmen. Eine Ausnahme machen die Flächen von  $m$  und  $c$ , welche, wie schon von Neminar bemerkt wurde, zur Messung unbrauchbar sind, indem  $m$  rauh, gebrochen und vertical gestreift, und  $c$  uneben und kreisförmig wellig gebildet ist. Vielleicht besaß auch der von Neminar untersuchte »größere« Krystall einen ähnlichen Aufbau aus Subindividuen, ohne daß diese Structur deutlich zum Vorschein kam, wie dies auch bei einigen Krystallen der eben beschriebenen Stufe der Fall ist; hierin könnte eine Erklärung für die von Neminar erhaltenen, von denen des Baryts abweichenden Winkelwerte zu finden sein.

Eine weitere Eigentümlichkeit dieser Krystalle (F) besteht darin, daß dieselben von Flüssigkeitseinschlüssen mit deutlicher Libelle förmlich durchschwärmt sind, welche, vielleicht durch die damit verbundenen inneren Reflexe, zu der bläulichen Färbung Anlaß geben. Die anderen, oben beschriebenen Baryte enthalten vielfach ebenfalls zahlreiche schöne Einschlüsse, aber bei weitem nicht so reichlich wie diese.

An diesen Krystallen wurden folgende Formen beobachtet:  $b(010)$ ,  $c(001)$ ,  $a(100)$ ,  $o(011)$ ,  $m(110)$ ,  $d(102)$ ,  $l(104)$ ,  $w(106)$ ,  $u(101)$ ,  $x(111)$ ,  $y(122)$ ,  $r(112)$ ,  $f(113)$ ,  $v(115)$ ,  $R(117)$ ,  $n(120)$ ,  $\chi(130)$ ,  $\mu(124)$ . Neminar hatte gefunden:  $c$ ,  $o$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $l$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $r$ .

Die Ausbildungsweise, welche man als eine domatische oder spitzpyramidale nach der Brachydiagonale bezeichnen kann, ist in Fig. 6 wiedergegeben, wobei bemerkt sei, daß  $x(111)$  und  $y(122)$  öfter noch größer entwickelt sind, daß  $d(102)$  und namentlich  $l(104)$  groß und gut gebildet, und die Pyramiden  $r(112)$ ,  $f(113)$  und  $v(115)$  als schmale, aber glänzende Abstumpfungen in der Protopyramidenzone vorhanden sind.  $q(114)$  wurde an diesen Krystallen nicht beobachtet. Die Fläche  $R(117)$  war äußerst klein, schmal und quergestreift und gab eine nur annähernde Messung, ist aber durch die Zonen der Lage nach bestimmt. Diese Pyramide wurde

von Graeff<sup>1)</sup> am Baryt von Waldshut beobachtet. An einem dieser Krystalle wurden folgende gute bis sehr gute Messungen gemacht:

	F	Berechnet	
		Helmhacker:	v. Kokscharow:
(011):(011)	74°37½'	74°33½'	74°40'
(011):(111)	44 21½, 24'	44 18½	44 19
(011):(122)	26 3, 5½	26 0½	26 1½
(001):(102)	38 50½	38 51½	38 50
(001):(104)	24°54½'—56½'	24 56½	24 55½
(001):(106)	15° 0½', 5'	15 2	15 1½
(001):(112)	46 4½	46 6½	46 4½
(001):(113)	34 43	34 43½	34 41½

Zwei weitere, von anderen Stufen stammende Krystalle desselben Typus sind in Fig. 7 und Fig. 8 in gerader Projection auf  $a(100)$  dargestellt. Der erstere flächenärmere (G) zeigt  $c, b, o, m, y, z, d, l$ , der andere flächenreichere (H) dazu noch  $a, n, u, r, f, \mu$ . An diesem letzteren Krystalle wurden folgende gute Messungen gemacht:

		Helmhacker: v. Kokscharow:	
(100):(111)	45°38'	45°44½'	45°44'
(100):(102)	51 6½	51 8½	51 10
(100):(101)	31 50	31 49½	31 50½
(100):(122)	63 58½	63 59½	63 58½
(111):(122)	18 20½	18 17½	18 17½
(102):(122)	45 37½	45 39	45 36½
(122):(122)	66 0	65 57½	66 2½

Endlich wurde noch an einem, ganz ähnlich wie G (Fig. 7) gebildeten Krystalle (J) gefunden:

		Helmhacker: v. Kokscharow:	
(011):(011)	105°21'	105°26½'	105°20'
(011):(122)	26 0, 4'	26 0½	26 1½
(011):(111)	44 24	44 18½	44 19
(104):(104)	136 5	136 7	136 9
(102):(102)	102 18½	102 17	102 20
(122):(122)	91 15	91 18	91 12½

Auch bei diesem Typus ist keine Abweichung von den Winkelwerten des Baryts zu erkennen. Die angeführten Messungen deuten vielmehr darauf hin, daß der Binnentaler Baryt ein besonders reines Vorkommen des Minerals darstellt.

Es wurde indes noch versucht, in den Krystallen F dieses Typus ver-

1) Diese Zeitschr. 1889, 15, 380.

mittelst einer quantitativen Analyse<sup>1)</sup> einen eventuellen Strontiumgehalt nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurden 0,453 g mit verdünnter Salzsäure von anhaftendem Dolomit gereinigte Krystalle angewandt. Nach dem Pulverisieren wurde zunächst ein Glühverlust von 1,324 % constatirt, der wohl auf die Flüssigkeitseinschlüsse zurückzuführen ist. Ein Versuch, hierbei Kohlensäure nachzuweisen, ergab kein deutliches Resultat.

Darauf wurde das Pulver längere Zeit mit kalter Ammoniumcarbonatlösung behandelt und etwaiges Strontiumcarbonat mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Das eingedampfte Filtrat gab, auch spectroscopisch, keine Reaction auf Strontium, sondern nur auf Baryum, welches in geringer Menge durch Ammoniumcarbonat gelöst resp. in Carbonat übergeführt zu werden scheint.

Darauf wurde das restierende Baryumsulfat mit Natronkali aufgeschlossen, die Schmelze in Essigsäure gelöst und mit Kaliumbichromat gefällt. Das Filtrat vom dem Baryumchromat gab keine Reaction auf Strontium. Analysenresultat:

Glühverlust	1,324
Verlust bei Behandlung mit	
Ammoniumcarbonat	0,993
$BaSO_4$ , berechnet aus $BaCrO_4$	98,150
	<hr/> 100,467

Die Abwesenheit des Strontiums erscheint hiernach zur Genüge bewiesen.

#### Typus IV (domatisch nach Axe $b$ ).

Auf einer Stufe befand sich eine Anzahl von etwa 2—3 mm langen und  $\frac{1}{2}$ —1 mm dicken Krystallen, welche sich durch ihre schwach bläuliche Färbung vom weißen Dolomit deutlich abheben. Dieselben sind nicht nach der Axe  $a$ , sondern nach  $b$  gestreckt. Im einfachsten Falle zeigen sie ganz vorherrschend  $c(001)$ ,  $o(011)$  und zwei oder drei Makrodomen. Im ganzen wurden in der Makrodomenzone beobachtet (außer  $c$ ):  $a(100)$ ,  $u(101)$ ,  $d(102)$ ,  $g(103)$  sehr schmal und vereinzelt,  $l(104)$ . In complicirteren Combinationen treten noch hinzu:  $m(110)$ ,  $n(120)$ ,  $x(111)$ ,  $y(122)$ , vielleicht auch  $l(210)$ . Von den an diesen Krystallen (K) gemessenen Winkeln seien folgende angeführt:

		Helmhacker: v. Kokscharow:	
(001): (011)	52° 27'—34'	52° 43'	52° 40'
(011): (011)	74 46	74 33 $\frac{1}{2}$	74 40
(100): (101)	34 46—49 $\frac{1}{2}$ '	34 49 $\frac{1}{2}$	34 50 $\frac{3}{4}$
(100): (102)	51 7—12'	51 8 $\frac{1}{2}$	51 10
(100): (103)	61 43	61 45 $\frac{1}{2}$	61 46 $\frac{1}{2}$

<sup>1)</sup> Ausgeführt von C. O. Trechmann.

Helmhacker: v. Kokscharow:

(100):(104)	67° 58'—68° 9'	68° 3½'	68° 4½'
(100):(110)	39 8, 9½'	39 11½'	39 9½'
(100):(120)	58 31	58 28½'	58 27
(100):(111)	45 39½'	45 44½'	45 41
(100):(122)	63 56½'	63 59½'	63 58½'

Wenngleich gewisse Flächen dieser Krystalle, namentlich wohl diejenigen von  $\sigma(011)$  und  $\sigma(001)$ , nicht besonders gut gebildet sind und sich deshalb für genauere Messungen wenig eignen, so stimmen doch die oben angeführten Zahlen ebenfalls im ganzen gut mit den für Baryt berechneten überein.

Von den auf Tafel XII vereinigten acht Figuren wurden die mit 1, 3 und 6 bezeichneten von C. O. Trechmann, die mit 2, 4, 5, 7 und 8 bezeichneten von H. Baumhauer hergestellt.

## XXXVII. Auszüge.

**1. U. Panichi (in Florenz): Über die Änderung der optischen Eigenschaften von Mineralien mit der Temperatur (Memorie R. Accad. Lincei Rom 1906, (5) 6, 38—74).**

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in vier Teile.

I. Teil. Über die thermochroischen Dispersionen an den Krystallen. Wenn an einem Krystalle eine Erscheinung sich kontinuierlich ändert während eines gewissen Intervalles (von Zeit, Temperatur, Spectrum usw.) können wir sagen, daß eine Richtung, welche besondere Eigenschaften besitzt, eine Dispersion erlitten hat, wenn sie während dieses Intervalles kontinuierlich wandert. Um die Dispersion vollständig zu charakterisieren, genügt es, einen Winkel und den Sinn anzugeben, in welchem er vom Nullpunkte bis zu dem erreichten Werte zugenommen hat. Was die thermooptischen Erscheinungen an den Krystallen betrifft, so unterscheidet der Verf. drei Dispersionsarten. Bei constanter Temperatur hängen die Dispersionen von der Brechbarkeit des Lichtes ab; solche Dispersionen werden *A*-Dispersionen genannt. Wenn die Temperatur wechselt und die Wellenlänge constant ist, finden *T*-Dispersionen statt; wenn endlich Temperatur und Lichtart wechseln oder wenn die Temperatur wechselnd ist und zusammengesetztes Licht angewendet wird, entsteht im allgemeinen eine complicirtere Erscheinung, die *AT*-Dispersion oder thermochroische Dispersion.

Zuerst bespricht Verf. auf Grund der vorliegenden Untersuchungen die *A*- und *T*-Dispersionen der drei Axen der optischen Symmetrie  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_3$ , von welcher  $\Omega_3$  als optische Normale angenommen wird. Was die Dispersion in den optischen Axen betrifft, so unterscheidet Verf. vier Dispersionstypen:

$$\varrho' > \nu; \quad \varrho' < \nu; \quad \varrho > \nu'; \quad \varrho < \nu',$$

wo die mit einem Accent versehenen Buchstaben die Farbe angeben, welche bei wachsender Temperatur zuerst in die thermodispersiven Bewegung eintritt (siehe darüber auch diese Zeitschr. 40, 86).

Diesen Dispersionstypen entsprechen, immer unter Voraussetzung, daß es sich um Temperaturerhöhungen handelt, folgende Ungleichungen:

$$E^T > E; \quad E^T < E; \quad E^T < E; \quad E^T > E,$$

wo *E* den Axenwinkel bei gewöhnlicher, *E<sup>T</sup>* den Axenwinkel bei einer höheren Temperatur bedeutet. An den zwei ersten Typen (mit vorhergehendem  $\varrho$ ) hat man Übereinstimmung zwischen dem Zeichen ( $>$  oder  $<$ ), welches den Dispersionstypus ausdrückt, und dem Zeichen, welches den Sinn angibt, nach welchem *E* variiert; an den zwei anderen Typen (Vorhergehen von  $\nu'$ ) findet Gegensatz dieser Zeichen statt. Man kann die vier Dispersionstypen auf zwei reduciren, nicht je nachdem  $\varrho > \nu$  oder  $\varrho < \nu$  ist, sondern je nachdem  $\varrho$  oder  $\nu$  in der thermodispersiven Bewegung vorgehen, d. h.:

$$\varrho' \geq \nu, \quad \varrho \geq \nu'.$$



Den ersten Typus nennt Verf. concordante thermochroische ( $\mathcal{A}T$ ) Dispersion, den zweiten discordante thermochroische Dispersion.

Es ist bekannt, daß verschiedene Substanzen eine wechselnde  $\mathcal{A}$ -Dispersion oder auch eine wechselnde Orientierung der optischen Axenebene haben, so daß diese Eigenschaften nicht als charakteristisch (in diesen Fällen) gelten können. Der Verf. hat sich nun die Frage gestellt: Ist die  $\mathcal{A}T$ -Dispersion für eine Substanz nur von einem Typus?

Durch Zusammenstellung des bis jetzt vorliegenden, brauchbaren Materiales kommt Verf. zu folgenden Schlüssen:

1) An den bis jetzt untersuchten Substanzen, für welche sowohl der Typus der  $\mathcal{A}$ -Dispersion der optischen Axen, wie der Sinn ihrer  $T$ -Dispersion genau und sicher bekannt ist, kann es vorkommen, daß diese beiden Daten von Krystall zu Krystall wechselnd sind. Niemals wechselt aber der Typus der  $\mathcal{A}T$ -Dispersion, welche immer concordant oder immer discordant ist.

2) Der Typus der  $\mathcal{A}T$ -Dispersion ist für alle Substanzen, welche zu derselben isomorphen Gruppe gehören, der gleiche.

3) Eine Ausnahme ist nur unter den Substanzen zu finden, welche wegen der kleinen oder zweifelhaften  $\mathcal{A}$ -Dispersion der optischen Axen oder wegen der kleinen oder zweifelhaften thermodispersiven Bewegung derselben keine sicheren Schlüsse über den Typus der  $\mathcal{A}T$ -Dispersion gestatten. Von Mineralien mit starker  $\mathcal{A}T$ -Dispersion bilden eine Ausnahme von obigen Regeln nur einige Zeolithe. So zeigt Heulandit zwischen  $0^\circ$  und  $350^\circ$  concordante  $\mathcal{A}T$ -Dispersion, unter  $0^\circ$  dagegen discordante  $\mathcal{A}T$ -Dispersion. Heulandit, Brewsterit und Epistilbit, welche gewöhnlich als isomorph betrachtet werden, zeigen nicht den gleichen Typus von  $\mathcal{A}T$ -Dispersion. Der Verf. sucht diese Ausnahmen durch verschiedene, störende Ursachen zu erklären: die wichtigsten sind die Anwesenheit der Zwillingbildung und der wechselnde Wassergehalt dieser Zeolithe.

Aus einer zusammenfassenden Tabelle des Verfs. geht hervor, daß die folgenden Mineralien concordante  $\mathcal{A}T$ -Dispersion zeigen: Aragonit, Strontianit, Cerussit, Brookit, Chrysoberyll, Topas, Sillimanit, Skorodit, Diopsid, Datolith, Euklas, Zoisit, Titanit, Barytocalcit, Borax, Leadhillit. Folgende Mineralien besitzen dagegen discordante  $\mathcal{A}T$ -Dispersion: Baryt, Cölestin, Anglesit, Valentinit, Prehnit, Chrysolith, Struvit, Autunit, Calamin, Leukophanit, Enstatit, Cordierit, Orthoklas, Mikroklin, Albit, Anorthit, Muscovit, Gyps, Glauberit, Azurit, Hydrargillit.

II. Über die Bestimmung der Brechungsindices nach der Prismenmethode bei niedrigen Temperaturen (bis  $-190^\circ \text{C.}$ ). Der Verf. bedient sich eines gewöhnlichen Fuessschen Goniometers (Modell II), an welchem die bekannte Centrier- und Justiervorrichtung durch einen besonderen, einfachen Prismenträger ersetzt ist, dessen nähere Beschreibung im Originale nachzusehen ist. Der Kühler besteht im wesentlichen aus einem Kupfergefäße, welches das Prisma umhüllt und flüssige Luft oder andere Substanzen aufnimmt. Dieses Gefäß besitzt seitlich Fenster, welche dem Lichte gestatten, zu dem Prisma und dann in das Auge des Beobachters zu gelangen. Durch drei Schrauben am Prismenträger kann das Prisma alle möglichen Orientierungen erhalten, und es ist möglich, das Prisma genau zu orientieren, auch wenn es schon vom Kühler umgeben ist. Verf. beschreibt eingehend die Vorsichtsmaßregeln, welche er angewandt hat, um Condensation von Feuchtigkeit im Apparate zu vermeiden und die Temperatur constant zu halten. Zur Bestimmung der Temperatur dient eine thermoelektrische Säule aus Eisen-Constantan, deren Lötstelle beliebig nahe

dem Prisma gebracht werden kann. Die thermoëlektrische Säule wurde genau calibriert. Verf. hat Versuche an Calcit, Quarz und Calamin ausgeführt. Ein Prisma aus isländischem Doppelspat gab bei  $10^{\circ}\text{C.}$   $\omega = 1,65818$ ,  $\varepsilon = 1,48690$  und daher  $\omega - \varepsilon = 0,17128$  (Linie  $D$ ), bei  $-152^{\circ}$   $\omega' = 1,65880$ ,  $\varepsilon' = 1,4844$ ,  $\omega - \varepsilon = 0,1739$ . Der ordentliche Strahl erleidet eine kleinere Dispersion als der außerordentliche, die Doppelbrechung wird mit fallender Temperatur stärker.

Ein Quarzprisma vom St. Gotthard, welches für die Linie  $D$  bei  $+12^{\circ}$   $\omega = 1,5440$ ,  $\varepsilon = 1,5534$ ,  $\omega - \varepsilon = 0,0094$  gab, lieferte bei  $-157^{\circ}$   $\omega' = 1,5479$ ,  $\varepsilon' = 1,5546$ ,  $\omega - \varepsilon = 0,0067$ . Beide Brechungsindices nehmen also zu,  $\omega$  mehr als  $\varepsilon$ : die Doppelbrechung wird schwächer. Zwei Calaminprismen von Bleiberg, aus demselben Krystalle geschnitten, lieferten ( $\text{Na-Licht}$ ):

$$\begin{array}{lll} 1. (t = 13^{\circ}\text{C.}) & \alpha = 1,61376 & \gamma = 1,6355 \\ 2. (t = 12\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}) & \beta = 1,61673 & \gamma = 1,63576 \end{array}$$

und bei tieferer Temperatur:

$$\begin{array}{lll} 1. (t = -185^{\circ}\text{C.}) & \alpha' = 1,6132 & \gamma' = 1,6348 \\ 2. (t = -172^{\circ}\text{C.}) & \beta' = 1,6135 & \gamma' = 1,6355 \end{array}$$

Alle drei Brechungsindices nehmen also ab,  $\beta$  rascher als  $\alpha$  und  $\gamma$ ; der Axenwinkel muß demnach größer werden, was mit den Beobachtungen Des Cloizeauxs übereinstimmt, wonach der Axenwinkel des Calamin mit steigender Temperatur kleiner wird.

III. Über die Messung des optischen Axenwinkels einer zwei-axigen Substanz in einer erwärmten Flüssigkeit. Die Änderung von  $2V$  mit der Temperatur kann man aus der Änderung von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  oder von  $E$  und  $\beta$  oder endlich von  $2E_a$  und  $2E_o$  berechnen. Die letzte Methode wird vom Verf. als einfacher und genauer vorgezogen. Die Bestimmung ist aber nicht in Luft, wo  $2E_o$  nicht immer bestimmbar ist, sondern in einer Flüssigkeit auszuführen. Als Flüssigkeit hat Verf. Nitrobenzol gewählt, welches sehr durchsichtig und beständig ist und dessen Brechungsindex bei einer bestimmten Temperatur sehr constant ist. Siedepunkt  $209^{\circ}\text{C.}$  Nitrobenzol übt keine Einwirkung auf viele Substanzen aus, nur ist angesichts seiner Brennbarkeit Vorsicht am Platze.

Den Brechungsindex von Nitrobenzol für Temperaturen bis  $200^{\circ}$  bestimmte Verf. mittels eines Hohlprismas aus versilbertem Kupfer; dieses besitzt zwei Fenster aus planparallelen Glasplatten. Messingringe an den Glasplatten mit Schrauben und Gegenschrauben sichern den Verschuß auch noch bei  $200^{\circ}$ . Das Thermometer, welches durch einen Kupferdeckel hindurch eintaucht, ist mit zwei Flügeln versehen, um die Flüssigkeit zu rühren. Die Messungen wurden bei abnehmender Temperatur ausgeführt. (Nitrobenzol von Merck.)

$t$	$n$	$t$	$n$
$15^{\circ}\text{C.}$	1,5506	$104^{\circ}\text{C.}$	1,5141
24	1,5458	118	1,5082
33	1,5426	128	1,5043
45	1,5375	144	1,4980
56	1,5332	153	1,4943
64	1,5301	166	1,4891
74	1,5261	180	1,4832
86	1,5214	200	1,4749
96	1,5174		

Den optischen Axenwinkel im Nitrobenzol mißt Verf. in einem Gefaße mit rechteckigem Querschnitte aus verälbertem Kupfer, welches zwischen die beiden Teile des horizontal gestellten Konoskopes kommt. Die größeren, parallelen Wände des Gefäßes haben einen kreisförmigen Ausschnitt, welcher durch planparallele Glasplatten geschlossen wird. Die Flüssigkeit wird auf einer bestimmten Höhe gehalten und die Temperatur mit einer thermoelektrischen Säule gemessen.

Der Verf. hat einige Bestimmungen am Baryt ausgeführt (immer bei sinkender Temperatur). Aus den Versuchen von Des Cloizeaux und Arzruni über die Änderung von  $2E$  mit der Temperatur an diesem Minerale ergeben sich sehr unregelmäßige Curven, wonach die Methode der Erwärmung im Luftbade und der Messung bei steigender Temperatur (Des Cloizeaux) zu ungenauen Resultaten führt.

Aus einem Barytkrystalle von Frizington, Cumberland, hat Verf. zwei Schiffe senkrecht zu  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  hergestellt. Der zu  $\Omega_1$  senkrechte Schliff lieferte in Nitrobenzol bei  $14^\circ$  C.  $2k_v$  (Kobaltglas) =  $39^\circ 59'$ ,  $2k_o$  (rotes Glas) =  $39^\circ 46'$ , aus welchen Werten unter Benutzung von 1,5511 als Brechungsindex des Nitrobenzols bei  $14^\circ$   $2E_v = 64^\circ 3' 20''$ ,  $2E_o = 63^\circ 41'$  sich ergibt. In Luft hatte Verf. bei  $15,4^\circ$  C.  $2E_v = 64^\circ 5'$ ,  $2E_o = 63^\circ 45'$  erhalten. Die bei höheren Temperaturen ausgeführten Messungen gaben folgende Resultate (wir schreiben hier direct die aus  $2k_v$  und  $2k_o$  und dem Brechungsindex des Nitrobenzols bei der betreffenden Temperatur berechneten Werte von  $2E_v$  und  $2E_o$ ).

$t$	$2E_v$	$2E_o$
$182^\circ$ C.	$78^\circ 34'$	—
170	—	$76^\circ 58'$
147	$75^\circ 50'$	—
140	—	$74^\circ 45'$
123	$74^\circ 6'$	—
104	$72^\circ 40'$	—
98	—	$71^\circ 48'$
70	$69^\circ 56'$	—
$55\frac{1}{2}$	$68^\circ 38'$	—
48	—	$67^\circ 23'$
38	$66^\circ 45'$	—
25	$65^\circ 18'$	—
14	$64^\circ 5'$	$63^\circ 45'$

Die daraus sich ergebenden Curven haben einen regelmäßigen Verlauf und beweisen die Brauchbarkeit der angewandten Methode. Aus den Versuchen geht hervor, daß die  $\lambda$ -Dispersion mit der Temperatur zunimmt und daß die vom Verf. beobachtete  $T$ -Dispersion stärker ist als Des Cloizeaux und Arzruni gefunden haben. Der Schliff senkrecht zu  $\Omega_2$  war weniger klar und für genaue Messungen ungeeignet. Bei  $12^\circ$  C. fand Verf.  $2k_o'' = 159\frac{1}{2}^\circ$ ;  $2k_o' = 164^\circ$ ; bei  $110^\circ$   $2k_o'' = 152^\circ$  ca.

IV. Untersuchungen über das Drehungsvermögen des Quarzes bei der Temperatur der flüssigen Luft. Wenn  $\varphi_t$  und  $\varphi_0$  die Drehung der Polarisationssebene bei  $t^\circ$  und  $0^\circ$  bedeuten, so ist  $\varphi_t = \varphi_0 (1 + \alpha t)$ ;  $\alpha$  ändert sich mit der Temperatur. Alle Forscher haben auch bei  $-71^\circ$  (Soret und Guye) für  $\alpha$  positive Werte gefunden, nur Levi (diese Zeitschr. 87, 317) hat zwischen  $+12^\circ$  und  $-180^\circ$  für  $\alpha$  einen negativen Wert, nämlich  $-0,00016$ , erhalten. Levi selbst betrachtet aber seinen Versuch als nur



(323):(101)	= 29°—29°30' gem. (approx.)	29°12' ber.
(232):(111)	44°18'	44 32
(756):(111)	8 34	8 36
(714):(111)	34 7	34 15
(885):(111)	8 40	8 34
(885):(885)	73 53	73 50
(735):(111)	19 42	19 56
(735):(111)	61 20	61 27
(21.1.11):(111)	40 33	40 22
(21.1.11):(111)	45°—45°30'	44 27
(113):(111)	29°24'—29°25'	29 23
(113):(113)	71 45—71 46	71 48
(111):(313)	24 19—24 21	24 22
(101):(313)	15 32	15 36
(120):(111)	30 7	30 35

Außer den erwähnten Formen zeigen die Krystalle von Traversella noch andere Flächen, welche Verf. als anomal bezeichnet und über welche er später Mitteilungen in Aussicht stellt.

Die vorherrschende Form ist an den Krystallen von Traversella bekanntlich {111}, dessen Flächen oft gestreift sind. Zu den von Bauer beobachteten Streifungen fügt Verf. andere hinzu, nämlich senkrecht zu den horizontalen Kanten von {111}. Sie liegen daher in den Zonen, welchen die neuen Formen {714} und {756} angehören. Sehr oft kommt {101} vor, dessen Flächen immer viel kleiner sind als jene von {111}. Die anderen Formen sind viel weniger häufig und einige scheinen in Zusammenhang mit der Farbe der Krystalle zu stehen; so wurden {313} und {323} nur an den braunroten oder orangeroten Krystallen gefunden. {102} fand sich immer bei gleichzeitiger Anwesenheit von {113}, ebenso tritt neben {205} immer {114} auf. Niemals hat Verf. Krystalle gefunden, welche außer {111} oder {111} und {101} nur die Flächen einer der Bipyramiden {113}, {114}, {102}, {205} zeigten.

Nicht selten zeigen die Krystalle wegen der abnormen Entwicklung zweier entgegengesetzter {101}-Flächen monosymmetrisches Aussehen. In diesem Falle entsteht eine Ähnlichkeit mit den Wolframitkrystallen. Der Verf. bemerkt, daß die Zonen [111:101] des Scheelits und [100:110] des Wolframits isogon sind, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Scheelit:	Wolframit:
(111):(101) = 39°58'	(100):(110) = 39°44'
(111):(111) 79 55	(110):(110) 79 23
(212):(101) 22 44	(210):(100) 22 32
(313):(101) 15 36	(310):(100) 15 28

Die einzige Spaltbarkeit, welche sehr deutlich hervortritt, ist jene nach der Basis. Die Dimensionen der Krystalle wechseln sehr; einige sind sehr groß (einer wog 650 g, ein anderer 1275 g, obwohl beide unvollständig waren).

In den großen Scheelitkrystallen, welche zusammen mit Dolomit vorkommen, finden sich Einschlüsse von sehr kleinen, vollständig ausgebildeten Kryställchen ebenfalls von Scheelit; sie zeigen keine bestimmte Orientierung gegenüber dem großen, umhüllenden Krystalle. Aus diesen und anderen Tatsachen schließt Verf. auf die Wahrscheinlichkeit von verschiedenen, getrennten Perioden der Scheelitbildung.

Der Verf. hat vier Analysen des Scheelit von Traversella nach der Methode Traubes (diese Zeitschr. 21, 162) ausgeführt. Folgende Resultate wurden erhalten:

- I. farblose Varietät.                      III. grünlichbraune Varietät.  
II. rötlichbraune Varietät.            IV. orangegelbe Varietät.

	I.	II.	III.	IV.
$WO_3$	77,03	77,35	78,75	79,68
$MoO_3$	3,15	2,46	1,47	0,72
$CaO$	19,73	18,33	19,23	19,43
$MgO$	—	1,67	0,55	Spur
	99,91	99,81	100,00	99,83

Um die Einwirkung des *Mo*-Gehaltes auf die Winkel des Scheelit von Traversella zu untersuchen, hat Verf. einige Messungen an der farblosen und an der grünlichbraunen Varietät angestellt.

Farblose Krystalle:

1.  $(111):(11\bar{1}) = 49^\circ 21' - 49^\circ 22'$  Mittel  $49^\circ 21\frac{1}{2}'$   $c = 1,5397$   
 1.  $(101):(10\bar{1})$  65 39  $c = 1,5403$   
 2.  $(111):(11\bar{1})$  49 20 — 49 24 - 49 20 $\frac{1}{2}$  1,5394

Grünlichbraune Krystalle:

1.  $(113):(001) = 35^\circ 53'$   $c = 1,5356$   
 $(102):(001)$  37 29 $\frac{1}{2}$  1,5349

Als Mittelwert aller Bestimmungen hat man  $c = 1,53798$ , d. h. einen Wert, welcher zwischen den für  $CaWO_4$  und  $CaMoO_4$  gefundenen liegt. Die Beobachtungen Traubes sind also bestätigt. Der Verf. bemerkt aber, daß die Axe  $c$  nicht genau mit dem *Mo*-Gehalte sich ändere; es wird dies auch durch die Beobachtungen Pellouxs (diese Zeitschr. 37, 407) am Scheelit vom Simplontunnel bestätigt; dieser ist *Mo*-frei und lieferte für  $(111):(\bar{1}\bar{1}1)$  den Wert  $80^\circ 10'$ , welcher größer ist als der entsprechende Wert beim Powellit.

Ref.: F. Zambonini.

3. F. Millosevich (in Sassari): Notizen zur Mineralogie Sardiniens. Bournonit vom Sarrabus (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1. Sem. 1906, (5) 15, 457—461).

An einem Zinkblendehandstücke der mineralogischen Sammlung der Universität Sassari hat Verf. einige Krystalle gefunden, welche sich als Bournonit erwiesen. Die Probe stammt vom Gange Canale Figu (Sohle Nr. 2), welcher der Grube Giovanni Bonu gehört und zwischen Giovanni Bonu und Monte Narba liegt.

Die Bournonitkrystalle von Canale Figu haben eisenschwarze Farbe, nicht sehr starken Glanz und sind ziemlich klein; die am besten für die Messung sich eignenden sind tafelförmig nach  $c$  und erreichen 3 mm Länge, 2 mm Breite und 1 mm Dicke. Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $l\{320\}$ ,  $n\{011\}$ ,  $y\{111\}$ ,  $u\{112\}$ ,  $q\{121\}$ , in folgenden Combinationen: 1)  $abcmnu$ ; diese Combination ist die häufigste; die Krystalle sind nach  $\{001\}$  tafelig und nach der Axe  $b$  verlängert; nach  $c$  ist  $\{100\}$  die größte Form. 2)  $abcmlyu$  mit demselben Habitus. 3)  $abcmnyuq$ . 4)  $abcmlyuq$ . Die beiden letzten Combinationen findet man an Krystallen mit prismatischem Habitus;  $\{001\}$ ,  $\{100\}$  und  $\{011\}$  sind groß ausgebildet.

Die Krystalle sind alle Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingsebene eine Fläche von  $\{110\}$ . Gewöhnlich handelt es sich um kreuzförmige Gruppen von vier Individuen, welche aber alle nach  $b$  verlängert sind, was die Krystalle von Giovanni Figu von jenen anderer Localitäten unterscheidet. Häufig ist eine Verwachsung mehrerer Krystalle, welche Verf. in folgender Weise beschreibt: Mit einem größeren Individuum vereinigen sich in Zwillingstellung zu beiden Seiten zwei kleinere, und in jedem der einspringenden Winkel zwischen dem größeren Individuum und den zwei kleineren tritt ein weiteres, dem ersteren paralleles Individuum auf.

Die Basisflächen zeigen unter dem Mikroskope auch mit schwacher Vergrößerung dreieckige Erhöhungen, gebildet von kleinen dreiseitigen Pyramiden, welche oben von einer der Basis parallelen Fläche abgestumpft sind. Die Basisanten dieser Pyramiden sind den Combinationskanten von  $(001)$  mit  $(011)$ ,  $(112)$  und  $(\bar{1}\bar{1}2)$  parallel, und die beiden letzteren sind nach dem Inneren, d. h. parallel den Trennungslinien zwischen den verzwillingten Individuen, gerichtet. Die Anordnung dieser Erhöhungen zeigt, in Übereinstimmung mit Miers und Peck (diese Zeitschr. 11, 175 und 82, 298), daß die gewöhnlichen einfachen Kreuzzwillinge immer aus vier Individuen in Juxtaposition bestehen.

Für genauere Messungen eigneten sich die Flächen von  $b$ ,  $n$ ,  $m$  und  $u$ . Für die Winkel  $(010) : (110)$  und  $(010) : (011)$  erhielt Verf. immer Werte, welche größer sind als jene, welche sich aus dem Millerschen Axenverhältnisse berechnen; Verf. berechnet deswegen aus den Mittelwerten  $(010) : (110) = 46^\circ 57'$  und  $(010) : (011) = 48^\circ 12'$  die Constanten  $a : b : c = 0,93415 : 1 : 0,89410$ .

Der untersuchte Bournonit fand sich auf einem Quarz gange und ist innig verbunden mit einer Zinkblende in colophonfarbigen Kryställchen und bräunlichen Blättchen; begleitende Mineralien sind ferner Argentit, gediegen Silber, Pyrit und vielleicht auch Fahlerz.

Ref.: F. Zambonini.

**4. E. Repossi (in Mailand): Über einige Mineralien im Granit von San Fedellino (Comer See) (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 4. Sem. 1906, (5) 15, 505—512).**

Die Wände einiger schmaler, paralleler Lithoklasen im Granit vom Monte Avedè, in der Nähe von Novate, fanden sich bedeckt mit folgenden Mineralien: Quarz, Calcit, Titanit, Epidot, Prehnit, Muscovit, Chlorit und Laumontit.

Quarz ist weitaus das häufigste Mineral. Die farblosen und wasserhellen Krystalle, auf den Wänden der Drusen direct sitzend, sind nach der Hauptaxe verlängert und erreichen in dieser Richtung 6—7 mm. Die beobachteten Formen sind  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{22\bar{1}\}$ ,  $\{13.\bar{2}.\bar{2}\}$ ,  $\{3\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{11.\bar{4}.\bar{4}\}$ ,  $\{13.\bar{5}.\bar{5}\}$ ,  $\{7\bar{3}\bar{3}\}$ ,  $\{9\bar{4}\bar{4}\}$ ,  $\{41\bar{2}\}$ ,  $\{4\bar{1}\bar{2}\}$ ,  $\{8.5.\bar{1}0\}$ . Der Krystallhabitus ist bedingt durch die stetige Anwesenheit von  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ , der Grundrhomboeder  $\{100\}$  und  $\{22\bar{1}\}$  (deren Flächen gewöhnlich nicht groß sind, wegen der Entwicklung der zwei spitzen Rhomboeder  $\{13.\bar{2}.\bar{2}\}$  und  $\{3\bar{1}\bar{1}\}$ ) und der anderen Formen  $\{41\bar{2}\}$ ,  $\{4\bar{1}\bar{2}\}$  und  $\{8.5.\bar{1}0\}$ . Diese zwei Trapezoeder besitzen gewöhnlich ziemlich große Flächen und kommen oft an demselben Krystalle gleichzeitig vor, was merkwürdig ist, weil die Combination von zwei entsprechenden directen und inversen Trapezoedern am Quarz sehr selten ist.

Von den anderen Formen sind  $\{13.\bar{5}.\bar{5}\}$  und  $\{9\bar{4}\bar{4}\}$  ziemlich häufig, seltener  $\{11.\bar{4}.\bar{4}\}$  und  $\{7\bar{3}\bar{3}\}$ . Letztere Form wurde nur einmal gefunden. Neben einfachen Krystallen fanden sich nicht selten die gewöhnlichen Penetrationszwillinge. Die

gemessenen Winkel stimmen mit den aus den Constanten Kupffers berechneten Werten sehr gut überein.

Calcit findet sich nicht reichlich und dann in Tafelchen und Blättchen mit hexagonalem Umrisse, welche auf den Quarzkrystallen sitzen. Sie bestehen aus der vorherrschenden Basis und einem nicht bestimmbar Rhomboëder. Der Calcit ist farblos und ziemlich durchsichtig.

Zwischen den Quarzkrystallen sitzend, besonders da, wo der Quarz von anderen Mineralien begleitet ist, beobachtet man kleine Titanitkrystalle, welche starken Diamantglanz und eine schöne lavendelblaue Farbe besitzen. Sie erreichen selten  $\frac{1}{4}$  mm. Die beobachteten Formen sind  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ; vorherrschend sind  $\{001\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  und  $\{021\}$ . Die anderen Formen sind selten groß entwickelt und besitzen sehr glänzende und ebene Flächen, während  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  parallel  $[(111):(1\bar{1}\bar{1})]$  gestreift,  $\{021\}$  nicht glänzend und  $\{001\}$  undulös und schlecht ausgebildet ist. Nicht selten ist  $\{102\}$  durch vicinale Formen ersetzt. Eine davon kommt nahe dem Symbol  $\{5.0.11\}$ .

$(100):(5.0.11) = 40^{\circ}31' - 41^{\circ}8'$	8	$40^{\circ}40'$ gem., $40^{\circ}41'$ ber.
$(001):(5.0.11) \quad 19 \quad 3 - 19 \quad 49$	3	$19 \quad 33 \quad - \quad 19 \quad 36 \quad -$
$(111):(5.0.11) \quad 25 \quad 6 - 25 \quad 22$	4	$25 \quad 16 \quad - \quad 25 \quad 7 \quad -$

Der Berechnung liegt das Axenverhältnis

$$a:b:c = 0,75167:1:0,85429; \beta = 60^{\circ}17' \text{ zugrunde.}$$

Epidot kommt selten vor, in nadelförmigen Kryställchen, welche sich zu Büscheln vereinigen. Die Farbe ist braungrün mit starkem Pleochroismus von braungrün zu braun.

Reichlich findet sich Prehnit in Fächeraggregaten von rhombischen, fast wasserhellen Tafelchen, welche häufig krystallinische Krusten auf den anderen Mineralien, besonders auf dem Quarz bilden. Die Prehnitkryställchen sind tafelförmig nach  $\{001\}$  und zeigen auch  $\{100\}$  und  $\{110\}$ . Optisch sind die Blättchen immer anomal; sie sind ziemlich regelmäßig in zwei Teile parallel  $(100)$  zerteilt; in ihnen ist die Ebene der optischen Axen fast genau senkrecht zu  $(100)$ , selten bemerkt man Abweichungen von  $4^{\circ}$ – $5^{\circ}$ . In diese zwei Hauptteile sind fast immer vier, meist keilförmige Blättchen eingelagert, welche als Basis die  $\{110\}$ -Flächen haben. An diesen Blättchen ist nicht  $\{010\}$  Ebene der optischen Axen; die Neigung dazu wechselt vielmehr an verschiedenen Teilen desselben Krystalles von  $44^{\circ}$ – $45^{\circ}$  bis zu  $30^{\circ}$  circa. Die Ebene der optischen Axen ist in den entgegengesetzten Sektoren gleich gerichtet, im Gegensatze zu den benachbarten Sektoren. Spec. Gew. = 2,88 (mit Thouletscher Lösung).

Pulveriger Chlorit und kleine Muscovitblättchen eignen sich nicht zu weiteren Beobachtungen.

Laumontit kommt in weißen Prismen von 1–2 mm Länge auf den anderen Mineralien vor und zeigt die Formen  $\{110\}$ ,  $\{\bar{2}01\}$ .

Das Vorkommen der genannten Mineralien ähnelt, besonders in Anbetracht des Fehlens der Feldpâte, mehr jenem in den Drusen der alpinen Gneise als dem in den Pegmatitdrusen vom Bavenoer Granit.

Ref.: F. Zambonini.

**5. F. Zambonini (in Neapel): Notiz über den Scheelit von Traversella (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 4. Sem. 1906, (5) 15, 558–565).**

Die beobachteten Formen sind  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $q_1\{120\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $\beta\{113\}$ ,  $v\{112\}$ ,  $f\{114\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $o\{102\}$ ,  $d\{105\}$ ,  $s_1\{131\}$ ,  $x\{416\}$ ; ferner neu für



das Mineral  $\mu\{338\}$ ,  $\zeta\{227\}$ ,  $\lambda\{507\}$ ,  $\nu\{407\}$ .  $\{407\}$  ist als unsicher zu betrachten.  $c$ ,  $\beta$ ,  $q$  und  $x$  für die Localität neu; die drei ersten hat schon Colomba (s. Referat Nr. 2, S. 622) erwähnt. An dem von Colomba untersuchten Materiale waren oft die Bipyramiden dritter Art anwesend, an jenem des Verfs. sind dagegen von Interesse die Bipyramiden erster und zweiter Art. Die Krystalle stammen vorwiegend aus den Chlorit-, Talk- und Serpentinsschichten, während jene Colombas in den alternierenden Dolomit- und Magnetitschichten vorkommen.

Die relative Häufigkeit der verschiedenen einfachen Formen an 310 Krystallen ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

$\{111\}$	310 mal	$\{001\}$	10 mal
$\{101\}$	81 -	$\{131\}$	$\{114\}$ 4 -
$\{102\}$	21 -	$\{100\}$	$\{338\}$ 2 -
$\{113\}$	18 -	alle anderen nur einmal.	

An den 306 geeigneten Krystallen beobachtete Verf. 22 Combinationen: 1)  $p(205)$ , 2)  $pe(59)$ , 3)  $pc(7)$ , 4)  $po(3)$ , 5)  $p\beta(3)$ , 6)  $ps_1(1)$ , 7)  $pce(2)$ , 8)  $po\beta(4)$ , 9)  $pes_1(2)$ , 10)  $ped(1)$ , 11)  $pco(1)$ , 12)  $peo(2)$ , 13)  $pe\beta(1)$ , 14)  $pea(2)$ , 15)  $po\beta\zeta(1)$ , 16)  $peo\beta(5)$ , 17)  $peo\mu(1)$ , 18)  $pe\beta\lambda(1)$ , 19)  $pes_1q(1)$ , 20)  $peov(1)$ , 21)  $pceo\beta(1)$ , 22)  $peo\beta f(2)$ . (Die Zahlen in Parenthesen geben an, an wie vielen Krystallen die einzelnen Combinationen gefunden wurden.) Der untersuchte Scheelit zeigt also vorwiegend einfache Combinationen. Die Krystalle mit mehr als drei einfachen Formen bilden nur 4,2% der untersuchten Krystalle. Dieses Verhalten ist merkwürdig und von dem anderer Mineralien, für welche solche Statistiken existieren, verschieden. Verf. wendet sich gegen die Methode, welche Hermann (diese Zeitschr. 39, 463) und Hubrecht (ebenda 40, 147) beim Anglesit und Cerussit angewendet haben, um die Häufigkeit der einfachen Formen zu bestimmen. Diese Methode führt zu ungenauen Resultaten; so wurde  $\{113\}$  an 8 der 22 Scheelitcoinbinationen von Traversella beobachtet; die Häufigkeit dieser Form würde nach Hermann 36,4% entsprechen, während ihre wahre Häufigkeit nur 6% ca. beträgt.

Es ist merkwürdig, daß zahlreiche Formen, mit Ausnahme des immer stark vorherrschenden  $\{111\}$ , nicht alle Flächen zeigen, welche die Symmetrie erfordert. So sind Krystalle, an welchen  $\{101\}$  mit allen acht Flächen auftritt, als Sellenheit zu betrachten; ebenso zeigt  $\{113\}$  selten vier Flächen an dem freien c-Ende; häufig sind nur  $\{113\}$  und  $\{1\bar{1}3\}$  oder selbst nur eine Fläche anwesend.  $\{102\}$  zeigt fast immer alle,  $\{131\}$  nur eine oder zwei Flächen,  $\{114\}$  nur eine Fläche.

Colomba (s. Ref. Nr. 2, S. 622) hat die Formen  $\{112\}$  und  $\{105\}$ , welche Bauer an Krystallen von Traversella beobachtet hatte, ausgeschlossen, aber Verf. hält sie für sicher für das Vorkommen von Traversella, weil er diese Formen, wenn auch nur an einem Krystalle, doch ziemlich genau messen konnte.

Die für Traversella neue Form  $\{416\}$  wurde nur an einem Krystalle, mit einer ziemlich großen, aber rauen und wenig glänzenden Fläche beobachtet, so daß sie nicht für vollkommen sicher gelten kann.

$$\begin{array}{l} \{111\}:\{416\} = 32^0 \text{ ca. gem., } 31^0 26\frac{1}{2}' \text{ ber.} \\ \{1\bar{1}1\}:\{416\} \quad 51 \quad - \quad - \quad 51 \quad 6 \quad - \end{array}$$

Die Berechnungen beziehen sich auf die Constanten des Verfs. (diese Zeitschr. 41, 61).

Was die neuen Formen betrifft, so wurden alle, mit Ausnahme von  $\{338\}$ ,

welches an zwei Krystallen beobachtet wurde, nur einmal gefunden, und zwar mit einer allerdings glänzenden Fläche. Die gemessenen und berechneten Winkel sind:

$(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{2}\bar{2}7) = 33^{\circ}36'$	gem.	$32^{\circ}29'$	ber.
$(111):(\bar{2}\bar{2}7)$	96 34	96 49	
$(111):(338)$	26 23 — $26^{\circ}30'$	26 9	
$(101):(507)$	9 2	9 $17\frac{1}{2}$	
$(101):(407)$	15 58	15 $40\frac{1}{2}$	

Nach der Regel von Goldschmidt (diese Zeitschr. 28, 1, 414) passen die neuen Formen gut in die Reihe der Scheelitformen.

Der Verf. hat vier Winkel an schwach gelblichen Krystallen mit nur geringem Molybdängehalte gemessen; aus diesen Werten, welche durch Messungen an künstlichen Scheelitkrystallen bestätigt wurden, berechnet sich für die Verbindung  $\text{CaWO}_4$   $a:c = 1:1,5268$  (diese Zeitschr. 41, 64).

Nach Novarese verdanken die Erzlagerstätten von Brosso und Traversella ihre Entstehung Lösungen und Metallexhalationen, welche in Beziehung zu dem bekannten Dioritstocke zu bringen sind. Bonacossa meint, daß die Lagerstätten von Brosso durch eine Thermalitätigkeit gebildet wurden. Verf. glaubt, daß man die Scheelitbildung zu Traversella aus der Einwirkung von Exhalationen und Lösungen auf die Carbonatgesteine (Dolomit und Kalk) erklären kann.

Versuche über die Bildung des Scheelit auf nassem Wege bei gewöhnlicher Temperatur ergaben folgendes:

Durch Mischen von sehr verdünnten Lösungen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2$  erhält man nur anscheinend amorphe Niederschläge, in welchen nur selten schlecht ausgebildete, sehr kleine Kryställchen zu sehen sind. Wenn der Niederschlag während dreier Monate in Berührung mit der Mutterlauge bleibt, so erhält man zierliche, pseudokubische Prismen von  $\frac{1}{100}$  mm, selten von  $\frac{1}{80}$  mm Größe. Bessere Resultate lieferten die Methoden von Drevermann und Macé. Zwei Glaszylinder mit den genannten Lösungen kamen in ein größeres Gefäß, welches mit Wasser gefüllt war.  $\text{CaWO}_4$  entstand vorwiegend im Cylinder mit der Natriumwolframatlösung in Form von Prismen, welche nach der  $c$ -Axe verlängert waren und als Endigung eine Bipyramide von entgegengesetzter Stellung zeigten. Sehr häufig waren knie- und kreuzförmige Zwillinge. Bei Anwendung der festen Salze, um die Diffusion zu verlangsamen, entstanden kleine, nach  $c$  verlängerte Prismen, welche selten verzwillingt waren; die Zwillinge waren ausschließlich Kreuzzwillinge. Nach der Methode Macés wurde nach zwei Monaten auf dem Faden, welcher in die beiden Lösungen tauchte, eine krystallinische Kruste erhalten, welche aus  $\text{CaWO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestand. Die Scheelitkrystalle waren fast immer pseudokubisch, selten verlängert, niemals Zwillinge. Sie zeigten meist ein tetragonales Prisma und die Basis, selten auch das andere Prisma.

Nach diesen Versuchen wechselt der Habitus der  $\text{CaWO}_4$ -Krystalle stark mit den Bildungsbedingungen; die angestellten Versuche können ferner nicht den natürlichen Bedingungen entsprechen, weil Scheelitkrystalle mit prismatischem Habitus bis jetzt in der Natur nicht beobachtet wurden.

Ref.: F. Zambonini.

**6. G. Pellini** (in Padova): **Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Tellur und Selen** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1. Sem. 1906, (5) 15, 629—637, 711—714). Mit

**G. Vio** (Ebenda, 2. Sem. 46—53).

Nach einer eingehenden, historischen Einleitung über die strittige Frage der Isomorphie von *Te* und *Se* teilt Verf. verschiedene eigene Untersuchungen mit.

Bereits vor einigen Jahren hat Verf. durch Billows (diese Zeitschr. 40, 289) Krystalle des Tellur- und Selenbromdiphenyls untersuchen lassen. Die Tellurverbindung krystallisiert aus  $CS_2$  tetragonal und aus Benzol triklin; die Selenverbindung gibt aus beiden Lösungsmitteln rhombische Krystalle. Es wurde jetzt die vollständige Löslichkeitscurve der Mischkrystalle der beiden Verbindungen in Benzol untersucht und dabei eine Mischungsreihe erhalten, welche eine Lücke von 51,18—94,25 Mol.-% ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub> zeigt. Die Mischkrystalle mit 0—51,18% Selenverbindung sind triklin, wie die Tellurverbindung selbst; die selenreicheren Krystalle (94,25—100% Selenverbindung) sind rhombisch und haben die Form des Selenbromdiphenyls. Tellur und Selen sind also, wenigstens in den complicierten Verbindungen, isodimorph.

In der zweiten Abhandlung hat Verf. versucht, Mischkrystalle von saurem Rubidiumtellurat ( $RbHTeO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ ) und -selenat ( $RbHSeO_4$ ) darzustellen. Norris und Mommers halten die beiden Salze nicht für isomorph. Ihre Daten deuten aber daraufhin, daß die von ihnen analysierten Krystalle der Tellurverbindung 3,1 resp. 9 Mol.-% des Selenats enthielten.

Verf. hat die bei gewöhnlicher Temperatur fast gesättigten wässerigen Lösungen der zwei Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen gemischt und dann bei 50°—80° so lange verdampft, bis beim Erkalten Krystallbildung eintrat. Die Lösungen mit vorwiegendem Gehalte an Tellurat lieferten ein Krystallpulver vom Aussehen der Tellurverbindung; es war wasserhaltig und enthielt kein Selen. Die an Selen reicheren Lösungen gaben dagegen schöne monokline, wasserfreie Krystalle, welche *Se* und *Te* enthalten, und zum Selenattypus gehören. Nach der Analyse enthalten die Mischkrystalle 42—53 Mol.-%  $RbHSeO_4$ . Mischkrystalle entsprechend dem Tellurattypus wurden nicht erhalten. Verf. verspricht weitere Mitteilungen über den Isomorphismus der zwei untersuchten Verbindungen.

Die dritte Abhandlung (mit G. Vio) bringt die Schmelzpunkte von Mischungen von Selen und Tellur. Nach der Schmelzcurve, welche mit dem ersten Typus Roozebooms übereinstimmt, bilden Selen und Tellur eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen. Die Elemente sind also isomorph und die Mischkrystalle, wie jene der Componenten, rhomboëdrisch.

Die von Groth und Muthmann vertretene Isomorphie von *Se* und *Te* in den Mineralien erhält also hierdurch eine Stütze.

Ref.: F. Zambonini.

**7. E. Artini** (in Mailand): **Krystallographische Untersuchung des Benzylamids der Benzylaminbuttersäure** (in G. Sani: **Einwirkung des Benzylamins auf Äthyl- $\alpha$ -crotonat** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom, 1. Sem., 1906, (5) 15, 646).

$C_{13}H_{22}ON_2$ . Krystalle aus einer Mischung von Alkohol und Äther.

Rhombisch.  $a : b : c = 1,1413 : 1 : 0,4774$ .

Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {101}. Die Krystalle sind nach der *b*-Axe verlängert.

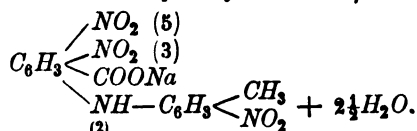
$$\begin{array}{l} (110):(100) = 48^\circ 4' \text{ gem.} \\ (100):(101) \quad 65 \quad 45 \quad - \end{array}$$

Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Ebene der optischen Axen {010}; spitze Bisectrix normal zu {100}.

Ref.: F. Zambonini.

8. F. Ranfaldi (in Messina): **Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom, 1. Sem., 1906, (5) 15, 715—724).

1. Natriumsalz der 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-Dinitrobenzoesäure



Dargestellt von S. Cuttitta (Rendiconti Soc. chimica di Roma 1905, S. 146).

Triklin.

$$a:b:c = 1,52579:1:0,94494;$$

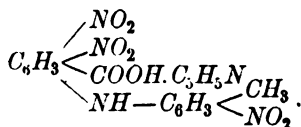
$$\alpha = 76^\circ 11', \quad \beta = 81^\circ 27', \quad \gamma = 93^\circ 29'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {001}, {010}, {101}, {101}, {011}, {111}. Die häufigste Combination besteht aus den Formen {100}, {001}, {101}, {101}, {011}. Bald herrscht {011}, bald {100} vor; auch {001} ist ziemlich groß entwickelt. Einige Contactzwillinge (Zwillings- und Contactebene {100}) wurden beobachtet.

	Grenzen der Messungen:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
(100):(001) =	80° 25' — 81° 37'	8	* 81° 27'	—
(100):(011)	79 57 — 80 34	8	* 80 6	—
(100):(010)	86 22 — 87 7	2	* 86 31	—
(001):(011)	49 16 — 49 59	12	* 49 30	—
(001):(111)	55 56 — 56 35	2	* 56 27	—
(001):(101)	—	1	32 50	33° 12'
(010):(111)	—	1	57 53	57 53
(101):(010)	—	1	80 31	80 38
(101):(001)	28 18 — 28 35	3	28 26	28 40
(001):(001)	—	1	16 55	17 6

Keine vollkommene Spaltbarkeit; unsicher ist eine wenig deutliche parallel {101}. Die Farbe ist chromgelb.

2. Pyridinsalz der oben genannten Säure



Dargestellt von S. Cuttitta (l. c.). Schmelzpt. 200°.

Triklin.

$$a:b:c = 1,35444:1:1,09430;$$

$$\alpha = 87^\circ 16', \quad \beta = 76^\circ 36', \quad \gamma = 92^\circ 14' 6''.$$

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{0\bar{1}1\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ . Die häufigste Combination besteht aus allen diesen Formen mit Ausnahme von  $\{0\bar{1}1\}$ . Die Krystalle sind nach  $[001]$  verlängert und nach  $\{010\}$  fast immer etwas tafelförmig. Die zwei Flächen von  $\{100\}$  haben gewöhnlich verschiedene Größe. Die Krystalle sind an den Enden von  $[001]$  verschieden ausgebildet; am einen Ende tritt die Basis neben den Endflächen auf, am anderen finden sich nur die Basis oder ausnahmsweise und nur in linienartiger Ausbildung die anderen Formen.

	Gemessen:	Berechnet:
$(001):(100) =$	$76^{\circ}36'$	—
$(001):(0\bar{1}1)$	$48 \ 16$	—
$(001):(\bar{1}01)$	$44 \ 2$	—
$(\bar{1}01):(0\bar{1}1)$	$63 \ 8$	—
$(0\bar{1}1):(0\bar{1}0)$	$44 \ 28$	—
$(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0)$	$36 \ 25$	$36^{\circ}21'$
$(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}1)$	$48 \ 42$	$48 \ 50$
$(\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}1)$	$69 \ 8$	$69 \ 6$
$(001):(\bar{1}\bar{1}1)$	$59 \ 18$	$59 \ 25\frac{1}{2}$
$(001):(\bar{1}\bar{1}0)$	$84 \ 10$	$84 \ 15$

Wenig deutliche Spaltbarkeit nach  $\{001\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ . Farbe orangerot.

### 3. i-Lupaninchloroplatinat $(C_{15}H_{24}N_2OHCl)_2PtCl_4$ .

Dargestellt von Soldaini schon 1892, neuerdings von Soldaini und Borraccia. Schmelzp.  $197^{\circ}$  C. ca.

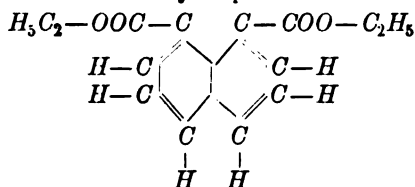
Monoklin.  $a:b:c = 2,6124:1:1,3428$ ;  $\beta = 96^{\circ}13\frac{1}{2}'$ .

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ ,  $\{210\}$ . Die häufigste Combination besteht aus den vier ersten Formen. Die Krystalle sind nach  $\{100\}$  tafelförmig.

	Grenze der Messungen:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(001):(111) =$	$53^{\circ} \ 6\frac{1}{2}' - 53^{\circ}50'$	9	$53^{\circ}33'$	—
$(001):(\bar{1}\bar{1}1)$	$56 \ 20 - 56 \ 45$	9	$56 \ 33$	—
$(\bar{1}\bar{1}1):(111)$	$33 \ 45 - 34 \ 28$	13	$34 \ 12$	—
$(100):(210)$	$52 \ 3 - 52 \ 53$	5	$52 \ 24$	$52^{\circ}24'$
$(100):(111)$	$69 \ 13\frac{1}{2} - 70 \ 2$	10	$69 \ 35$	$69 \ 30$

Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{001\}$ . Farbe orangegelb. Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene. Auf  $(010)$  bildet eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von  $42^{\circ}$  ca. (weißes Licht) mit der Kante  $[001]$  nach der Kante  $[010:111]$  hin.

### 4. Äthylnaphtalat



Dargestellt von G. Errera (noch nicht veröffentlicht). Schmelzp.  $58^{\circ}-60^{\circ}$ .

Monoklin.  $a:b:c = 1,0555:1:3,1814$ ;  $\beta = 109^{\circ}14\frac{1}{2}'$ .

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{\bar{1}13\}$ ,  $\{\bar{1}14\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ . Die Krystalle sind entweder nach  $\{110\}$  langprismatisch und zeigen dann die Combination  $\{001\}\{110\}\{\bar{1}01\}$ , oder nach der Basis tafelförmig und zeigen die einfache Combination  $\{001\}\{110\}$  oder alle beobachteten Formen. Die Flächen von  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{\bar{1}13\}$ ,  $\{\bar{1}14\}$ ,  $\{012\}$  sind immer schmal und können auch fehlen.

	Grenze der Messungen:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(110):(1\bar{1}0) =$	$89^{\circ}41' - 89^{\circ}52'$	7	$*89^{\circ}48'$	—
$(001):(\bar{1}01)$	$89\ 49 - 89\ 55$	7	$*89\ 52$	—
$(001):(110)$	$76\ 15 - 76\ 39$	11	$*76\ 30$	—
$(110):(11\bar{1})$	$13\ 28 - 13\ 40$	5	$13\ 36$	$13^{\circ}35\frac{1}{2}'$
$(11\bar{1}):(11\bar{3})$	$25\ 35 - 25\ 55$	3	$25\ 44$	$25\ 47$
$(11\bar{3}):(11\bar{4})$	$9\ 31 - 11\ 14$	3	$10\ 18$	$10\ 8$
$(10\bar{1}):(11\bar{4})$	—	1	$56\ 4$	$56\ 6$
$(00\bar{1}):(01\bar{2})$	—	1	$56\ 25$	$56\ 20\frac{1}{2}$
$(00\bar{1}):(01\bar{1})$	—	1	$71\ 33$	$71\ 35$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach  $\{001\}$ , vollkommen nach  $\{110\}$ . Die kleinen Krystalle sind gelblich, durchsichtig und besitzen Glasglanz; die größeren sind weiß, undurchsichtig und perlmutterglänzend. Ebene der optischen Axen  $\parallel (010)$ . Auf  $(010)$  bildet eine Auslöschungsrichtung  $25^{\circ}$  ca. (weißes Licht) mit der Kante  $[010:1\bar{1}0]$  nach  $[010:10\bar{1}]$  hin. Doppelbrechung stark und negativ.

Ref.: F. Zambonini.

**9. F. Banfaldi (in Messina): Krystallographische Untersuchung einiger Hydrazindoppelsalze** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 2. Sem. 1906, (5) 15, 95—101).

1. Dihydrazinkupferchlorid-Dihydrat  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt von Ferratini und Laganà (specielle Veröffentlichung Messina 1904). Schmilzt unter Zersetzung bei  $87^{\circ}$ — $88^{\circ}$ .

Monoklin.  $a:b:c = 1,2655:1:1,8562$ ;  $\beta = 67^{\circ}17'49''$ .

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{\bar{3}01\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{4}49\}$ ,  $\{\bar{8}89\}$ ; vorherrschend  $\{001\}$  und dann  $\{101\}$  und  $\{110\}$ ; tafelig nach  $\{001\}$  und verlängert nach der Axe  $b$ .

	Grenze der Messungen:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(001):(110) =$	$75^{\circ}22' - 75^{\circ}36'$	12	$75^{\circ}27\frac{1}{2}'$	—
$(110):(101)$	$54\ 11 - 54\ 42$	5	$*54\ 23$	—
$(110):(\bar{1}10)$	$81\ 3 - 81\ 16$	3	$*81\ 10$	—
$(110):(\bar{4}49)$	$70\ 33 - 70\ 47$	5	$70\ 41\frac{1}{2}$	$70^{\circ}42'$
$(110):(\bar{8}89)$	$73\ 32 - 73\ 43$	2	$73\ 37\frac{1}{2}$	$73\ 48$
$(110):(30\bar{1})$	$50\ 36 - 50\ 47$	6	$50\ 40$	$50\ 39$
$(001):(101)$	$40\ 34 - 40\ 52$	11	$40\ 44$	$40\ 50$
$(101):(30\bar{1})$	$39\ 20 - 39\ 33$	10	$39\ 25$	$39\ 24$

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{\bar{2}11\}$ .

Die frischen Krystalle sind von schöner blauer Farbe, glasglänzend und durchsichtig.

2. Monohydrazinkupferchlorid- $\frac{1}{2}$  Hydrat  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dargestellt von Ferratini und Laganà.

Schmelzpunkt  $149^0$ — $150^0$  (unter Zersetzung).

Rhombisch bisphenoidisch.

$$a : b : c = 1,2027 : 1 : 2,5352.$$

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ , welche alle gleichzeitig auftreten. Die Krystalle sind nach der Basis tafelförmig.  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  ist immer sehr untergeordnet.

	Grenze der Messungen:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(110) : (\bar{1}10) =$	$79^0 26' - 79^0 32'$	2	$*79^0 29'$	—
$(110) : (101)$	$54 32 - 54 50$	6	$*54 43$	—
$(110) : (11\bar{1})$	$16 45 - 16 52$	2	$16 48\frac{1}{2}$	$16^0 52\frac{1}{2}'$
$(001) : (101)$	$64 21 - 64 51$	4	$64 36$	$64 37$

Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{110\}$ .

Die Krystalle sind smaragdgrün, nach einiger Zeit werden sie trübe und pistaziengrün. Ebene der optischen Axen parallel  $\{001\}$ ; spitze Bisectrix senkrecht zu  $\{010\}$ .

3. Doppelsalz von Kupferbromür, Hydrazinchlorhydrat und -Bromhydrat  $3\text{CuBr} \cdot \text{N}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Dargestellt von Ferratini (nicht veröffentlicht).

Schmelzpunkt  $145^0$ — $147^0$ .

Tetragonal (ditetragonal-pyramidal?).  $c = 1,71244$ .

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{110\}$ ; tafelig nach der Basis und manchmal mit rhombischem Habitus. Die Bipyramide  $\{201\}$  hat untergeordnete Flächen und ist immer nur an einem Ende der Axe  $c$  ausgebildet.

	Grenze der Messungen:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(001) : (101) =$	$59^0 28' - 59^0 54'$	13	$*59^0 43'$	—
$(101) : (110)$	$52 41 - 52 31$	5	$52 24$	$52^0 22'$
$(101) : (201)$	$13 41 - 13 52$	2	$13 46\frac{1}{2}$	$14 0\frac{1}{2}$

Die Krystalle sind farblos und glasglänzend. Doppelbrechung ziemlich stark und positiv.

Ref.: F. Zambonini.

10. F. Zambonini (in Neapel): Über den Epidot der Umgegend von Chiavriè bei Condove im Susatale (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 2. Sem. 1906, (5) 15, 179—183).

Im Gebirgsbache Sessi, in der Nähe von Chiavriè, fand Verf. einen schönen Epidosit, zum Teil dicht, zum Teil aus Büscheln von Epidotkrystallen bestehend und etwas Albit und dunkelgrünen Chlorit enthaltend. Er stammt sehr wahrscheinlich aus der Umgegend, und in der Tat fanden sich in der Nähe des Baches Granate in den Serpentin; wie bekannt, kommt der Epidot in den piemontesischen Alpen häufig unter ähnlichen Verhältnissen vor. Übrigens erwähnte schon Jervis den Epidot von Ciampambiard (Campambiardo der Karte des italienischen militärgeographischen Instituts) nördlich von Chiavriè.

Die Epidotkrystalle sind meistens gelb mit einem Strich ins Grüne, selten ist die Farbe deutlich grün. Die Dimensionen wechseln sehr; einige schlecht

ausgebildete Krystalle erreichen selbst 20 mm Länge nach  $b$ ; die guten Kryställchen sind aber sehr klein. Die beobachteten Formen sind  $M\{001\}$ ,  $P\{010\}$ ,  $T\{100\}$ ,  $z\{110\}$ ,  $k\{012\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $m\{102\}$ ,  $\psi\{101\}$ ,  $\{502\}$ ,  $\{25.0.12\}$ ,  $l\{201\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $i\{102\}$ ,  $\sigma\{103\}$ ,  $d\{111\}$ ,  $n\{111\}$ ,  $b\{233\}$ . Ein gewisses Interesse bieten die Formen  $\{401\}$ ,  $\{502\}$ ,  $\{25.0.12\}$ , welche am Epidot selten sind. Die Krystalle sind alle nach der Axe  $b$  verlängert und nach  $\{001\}$  tafelförmig; häufig erscheinen sie als sehr dünne Täfelchen. Die häufigste Combination ist  $MTlnob$ ; in der Zone  $[010]$  treten oft  $\{102\}$  und  $\{103\}$  hinzu, seltener auch  $\{101\}$  und  $\{102\}$ . Von Endflächen beobachtet man häufig auch  $\{110\}$  und  $\{111\}$ , seltener  $\{012\}$ . Merkwürdig ist die Seltenheit von  $\{101\}$ , welches, wenn anwesend, sehr schmale Flächen besitzt. Der Habitus ist von jenem der bis jetzt untersuchten piemontesischen Epidote ziemlich abweichend.

Ref.: F. Zambonini.

**11. L. Colomba (in Turin): Baryt von Brosso und Traversella** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 2. Sem. 1906, (5) 15, 419—428).

**Baryt von Traversella.** Baryt kommt bei Traversella selten vor, in weißen oder farblosen tafeligen Krystallen, welche höchstens 1 cm erreichen und von Pyrit, Siderit, Dolomit und weniger häufig von Zinkblende und Bleiglanz begleitet sind. Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\pi_1\{350\}^*$ ,  $n\{120\}$ ,  $\chi\{130\}$ ,  $E_1\{170\}^*$ ,  $E_2\{110.0\}^*$ ,  $o\{011\}$ ,  $\Phi\{012\}$ ,  $u\{101\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $e\{104\}$ ,  $z\{111\}$ ,  $\mu\{112\}$ ,  $v\{115\}$ ,  $e_2\{11.1.4\}^*$ ,  $e_1\{11.1.7\}^*$ ,  $y\{122\}$ ,  $\delta_1\{727\}^*$ . Die mit \* versehenen Formen sind neu.

Der Grundtypus der Barytkrystalle von Traversella zeigt die Combination  $abcm\phi dx$ ; flächenreichere Typen bedingt das Hinzutreten verschiedener steilerer Formen. Der erste Typus besteht aus farblosen Krystallen, welche infolge der vorherrschenden Ausbildung von  $\{001\}$ ,  $\{011\}$  und  $\{102\}$  länglich rechteckige Tafeln darstellen; die flächenreichen Krystalle dieses Typus zeigen die Combination  $abcmn\chi\phi d\lambda\mu y$ . Diese Krystalle schließen häufig in paralleler Orientierung weiße oder aus abwechselnd halbdurchsichtigen und weißen Zonen bestehende Täfelchen ein, welche die einfache Combination  $cm$  zeigen. Freie Krystalle dieser Combination finden sich auf den Mineralien an den Wänden der Drusen, welche zur ersten Phase der Barytbildung gehören. Die Barytkrystalle in den Drusen enthalten nicht die erwähnten Einschlüsse. Die besprochenen Krystalle zeigen einen Fall von Seitenanwachsen; andere Barytkrystalle  $bc$  von Traversella bieten dagegen verticales Anwachsen.

Man hat farblose Krystalle, welche im Inneren weiße Krystalle mit rhombischem Umrisse enthalten, welche die ganze Breite der umhüllenden Krystalle einnehmen; über und unter den  $\{001\}$ -Flächen finden sich zwei Anwachsungsschichten. In diesem Falle von verticalem Anwachsen, welches schwerer zu erklären ist als das seitliche Anwachsen, welches in Beziehung mit der Tendenz des Baryts tafelförmige Krystalle zu bilden steht, bleibt der rhombische Umriß der sich zuerst gebildeten Barytkrystalle erhalten. Die einfachen Combinationen dieser Krystalle bestehen aus den Formen  $abcm\phi dx$ ; an den flächenreicheren Krystallen treten die Makrodomen mehr zurück auf Kosten von Pyramiden und der Brachydomen. An einigen dieser Krystalle wurde die neue Form  $\{11.17\}$  mit großen Flächen beobachtet. Die Combination war  $abcm\Phi oxve_1$ . In Gesellschaft hiermit finden sich Krystalle ohne Einschlüsse, welche den letzten Phasen in der Bildung des Baryts entsprechen. Einige dieser Krystalle waren



von rhombischem Umriss und zeigten die Combination  $abc m o u d x c_2 \delta_1$ ; die neuen Formen  $e_2\{1.1.14\}$  und  $\delta_1\{727\}$  waren klein ausgebildet. Meist trat  $\{010\}$  stark hervor und  $\{100\}$  und  $\{110\}$  waren von nahezu gleicher Größe; die an diesen Krystallen beobachtete flächenreichste Combination war  $abc m \pi_1 E_1 E_2 o d x$ . Von den neuen Formen  $\pi_1, E_1, E_2$  hat  $\pi_1\{350\}$  immer sehr kleine, aber gute Flächen; größere Flächen, welche manchmal durch eine Reihe von Verticalstreifungen ersetzt sind, besitzen  $E_1\{170\}$  und  $E\{1.10.0\}$ . Die gemessenen Winkel stimmen vorzüglich mit den Werten, welche aus dem von Dana (Mineralogy 6. ed. p. 900) angenommenen Axenverhältnisse sich berechnen. Für die neuen Formen gibt Verf. folgende Werte:

$(001):(1.1.17)$	$= 60^\circ 54'$ gem.	$60^\circ 58'$ ber.
$(001):(1.1.14)$	$8^\circ 20' - 8^\circ 26'$	$8^\circ 27'$
$(727):\{101\}$	$11^\circ 22'$	$11^\circ 25'$
$(727):\{111\}$	$23^\circ 23'$	$23^\circ 17\frac{1}{2}'$
$(010):(350)$	$36^\circ 15'$	$36^\circ 11'$
$(010):(170)$	$9^\circ 49'$	$9^\circ 57'$
$(010):(1.10.0)$	$6^\circ 53'$	$7^\circ 0'$

Zahlreiche Messungen der Winkel  $mm$  und  $oo$  ergaben folgende Winkelwerte:

$$\begin{aligned} (110):(1\bar{1}0) &= 78^\circ 22' 35'' \\ (011):(01\bar{1}) &= 74^\circ 33' 30'' \end{aligned}$$

diese führen zum Axenverhältnisse:

$$a:b:c = 0,81523 : 1 : 1,31368,$$

welches gut mit den oben angewandten Constanten übereinstimmt.

**Baryt von Brosso.** Bei Brosso ist der Baryt etwas seltener als bei Traversella und kommt zusammen mit denselben Mineralien (manchmal auch mit Markasit) vor. Die Krystalle erreichen 5—6 cm, bisweilen 10 cm Durchmesser. Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $u\{101\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $l\{104\}$ ,  $w\{106\}$ ,  $K_1\{1.0.30\}$ ,  $x\{111\}$ ,  $f\{113\}$ ,  $v\{115\}$ ,  $k_1\{117\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $\mu\{124\}$ .

Ein gewisses Interesse bieten  $\{1.0.30\}$  und  $\{117\}$ , welche von Dusing (Freiberg, diese Zeitschr. 14, 479) resp. von Graeff (Waldshut, ebenda 15, 376) zuerst beobachtet, aber von Dana als unsicher betrachtet wurden; sie werden also hier bestätigt.

Auch bei Brosso sind, und zwar noch deutlicher als bei Traversella, verschiedene Anwachsungsphasen zu beobachten. Man hat Krystalle mit rhombischem und Krystalle mit rechteckigem Umriss. Letztere entstanden, wie oben, durch seitliches Weiterwachsen auf den ursprünglichen Krystallen mit rhombischem Umriss.

Die Krystalle mit rhombischem Umriss zeigen manchmal die einfachen Combinationen  $cm$ ,  $cm o$ , sehr häufig die flächenreicheren  $abc m o d l x$ ,  $abc m o d l w x$ . Selten tritt  $\{101\}$  auf.

Die Zonen  $[001]$ ,  $[010]$ ,  $[100]$  zeigen bei beiden Krystalltypen ganz die gleichen Formen mit derselben Entwicklung und Häufigkeit (die Form  $\{1.0.30\}$  wurde nur an einem der rechteckigen Krystalle beobachtet).

Die Krystalle mit rechteckigem Umriss unterscheiden sich von denen mit rhombischem durch einen größeren Reichtum an Pyramiden von der Form  $\{hhl\}$ ; außer  $\{111\}$  kommen noch  $\{113\}$ ,  $\{115\}$  und  $\{117\}$  mit kleinen Flächen vor.

Diese Pyramiden liegen in den Zonen von  $\{011\}$  mit  $\{106\}$ ,  $\{104\}$ ,  $\{102\}$  und  $\{100\}$ , d. h. in Zonen, welche auch an den Krystallen mit rhombischem Umriss gut entwickelt sind. Hiernach bleiben die Zonen der Krystalle mit rhombischem Umriss beim Übergange in die rechteckigen Krystalle unverändert; es treten nur neue, in diesen Zonen liegende Formen auf. Diesem Gesetze gehorchen auch die sehr selten beobachteten Formen  $\{122\}$  und  $\{124\}$ , welche in den Zonen  $[011:100]$  resp.  $[011:102]$  liegen.

Die häufigste Combination der rechteckigen Krystalle ist  $abcmoldwzfvk_1$ . Aus den Mittelwerten

$$(110):(1\bar{1}0) = 78^\circ 23' 25'', \quad (011):(01\bar{1}) = 74^\circ 35' 30''$$

folgt das Axenverhältnis:

$$a:b:c = 0,81543:1:1,31288.$$

Ref.: F. Zambonini.

**12. L. Colomba (in Turin): Krystallographische Beobachtungen an einigen Mineralien von Brosso und Traversella** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 2. Sem. 1906, (5) 15, 636—644).

1. Villarsit von Traversella. Das Mineral fand sich in Begleitung von Magnetit, Dolomit und Chlorit in graulichgrünen, bisweilen weißlichen Krystallen von 3—4 mm Größe. An ihnen wurden folgende Formen bestimmt:  $a\{100\}$ ,  $s\{120\}$ ,  $e\{111\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{130\}$ . Die meisten Krystalle sind nach  $\{100\}$  tafelförmig und von pseudo-hexagonalem Habitus. Nach Des Cloizeaux sind die pseudo-hexagonalen Villarsitkrystalle Drillinge; die hier untersuchten Krystalle sind einfach. Die gemessenen Winkel stimmen sehr gut mit den berechneten des Olivin.

2. Siderit von Traversella. Dieses Mineral findet sich häufig bei Brosso und Traversella, meist in Rhomboëdern mit krummen Flächen, manchmal von sattelförmigem Aussehen. Bei Traversella, seltener bei Brosso, findet man auch regelmäßigere Krystalle mit den Formen  $r\{100\}$ ,  $m\{10\bar{1}\}$ . Sie können selbst 2—3 cm Größe erreichen. Seltener findet man bei Traversella dicke Prismen mit den Formen  $c\{111\}$ ,  $r\{100\}$ ,  $f\{11\bar{1}\}$ ,  $d\{33\bar{5}\}$ ,  $a\{10\bar{1}\}$  und einem neuen Skalenoëder in der Zone  $[100:110]$ , das nur approximative Messungen gestattet und wahrscheinlich dem Symbole  $g\{610\}$  entspricht:

$$\begin{array}{l} (610):(10\bar{1}) = 55^\circ - 56^\circ \text{ gem. } 55^\circ 53' \text{ ber. } ^1) \\ (610):(100) \quad \quad 8 - 9 \quad \quad - \quad \quad 8 \quad 38 \quad - \end{array}$$

Die Flächen von  $\{11\bar{1}\}$  sind immer sehr rauh, weniger jene von  $\{33\bar{5}\}$ , welche aber etwas gekrümmt und matt erscheinen. Die Flächen von  $\{100\}$  sind oft gestreift, ebenso die Basis, welche oft sogar Furchung zeigt. Die Flächen von  $\{10\bar{1}\}$  sind gerundet und gehen über in Vicinalflächen, vorwiegend in den Zonen  $[(10\bar{1}):(11\bar{1})]$  und  $[(10\bar{1}):(111)]$ , wenn auch bei letzterer nicht immer an allen Kanten.

3. Kupferkies von Traversella. Dieses Mineral ist häufig bei Brosso und Traversella. Am letzteren Fundorte kommen auch Krystalle in den kleinen Drusen im Dolomit vor. Diese haben spheonoidischen Habitus; einige Zwillinge

<sup>1)</sup> Die Rechnungen beziehen sich immer auf die im System of Mineralogy von Dana angenommenen Axenverhältnisse.

nach  $\{111\}$  erscheinen fast holoëdrisch; die Verschiedenheit der Flächen der zwei Sphenoiden  $\chi\{111\}$  und  $\chi\{1\bar{1}1\}$  ist aber auch hier zu erkennen, weil die Flächen des einen Sphenoids oft spätere Verwachsungen zeigen, welche am anderen fehlen. An den Krystallen mit sphenoidischem Habitus sind die Flächen des herrschenden Sphenoids stark gestreift. Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $p_1\{1\bar{1}1\}$ ,  $e\{101\}$ ,  $z\{201\}$ ,  $g\{313\}$ ,  $Y\{515\}$ ,  $\mu\{11.11.1\}$ ; die zwei letzten sind für Kupferkies neu. Die Basis ist sehr selten und schmal; an den erwähnten Zwillingen ist sie größer ausgebildet. Häufig sind  $\{101\}$  und  $\{201\}$ , sehr selten dagegen  $\{313\}$  und  $\{515\}$ , welche nur an einem Krystalle und mit gestreiften Flächen beobachtet wurden; oft kommt  $\{11.11.1\}$  vor an Krystallen der Combination  $pp_1cz\mu$ .

$$\begin{array}{lcl} (1\bar{1}1):(515) & = & 48^\circ 9' \text{ gem.} \quad 48^\circ 13' \text{ ber.} \\ (1\bar{1}1):(11.1\bar{1}.1) & 39 \ 35 - & 39^\circ 36' \text{ gem.} \quad 39 \ 40 \ - \end{array}$$

Für  $(001):(1\bar{1}1)$  fand Verf.  $54^\circ 22'$ , aus welchem Werte  $c = 0,98645$  folgt. Die gemessenen Krystalle erreichen kaum 3—4 mm; die größeren sind für genaue Messungen ungeeignet und gewöhnlich mit einer schwarzen Haut von Kupferoxyd bedeckt. Die Combinationen scheinen dieselben zu sein wie bei den kleinen Krystallen.

4. Zinkblende von Traversella. Dieses Mineral ist wenig verbreitet und kommt manchmal zusammen mit Pyrit, Dolomit, Siderit, Quarz und Bleiglanz vor. Die Farbe wechselt von Orangegelb zu Braunrot und Schwärzlichbraun; die Größe beträgt kaum 3—4 mm. Die Krystalle von Brosso zeigen nur  $\{111\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{110\}$ ; jene von Traversella sind flächenreicher:  $\{111\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{511\}$ ,  $\{3\bar{1}1\}$ ,  $\{2\bar{1}1\}$ ,  $\{6\bar{3}2\}$ ; letztere Form ist neu, gilt aber als zweifelhaft. Beobachtete Combinationen:  $\{110\}\{111\}\{2\bar{1}1\}$ ;  $\{110\}\{111\}\{5\bar{2}2\}\{6\bar{3}2\}$ ;  $\{100\}\{110\}\{111\}\{1\bar{1}1\}\{511\}\{3\bar{1}1\}\{2\bar{1}1\}$ . Meist herrscht  $\{110\}$  vor. Für die neue Form  $\{6\bar{3}2\}$  wurden folgende Winkel gemessen:

$$\begin{array}{lcl} (6\bar{3}2):(5\bar{2}2) & = & 6^\circ \text{ ca. gem.} \quad 5^\circ 47' \text{ ber.} \\ (6\bar{3}2):(101) & 25 \ - \ - & 24 \ 48 \ - \end{array}$$

5. Bleiglanz von Brosso und Traversella. Dieses Mineral ist wenig verbreitet; die Krystalle von Traversella sind aber über 5 cm groß. Die Krystalle von Brosso zeigen gewöhnlich nur  $\{100\}$  oder  $\{100\}\{111\}$ , seltener sind  $\{110\}$  und  $\{211\}$ , beide mit sehr schmalen Flächen. Ziemlich häufig sind Zwillinge nach  $\{111\}$ . Die Bleiglanzkrystalle von Traversella zeigen wie jene von Brosso  $\{100\}$  oder  $\{100\}\{111\}$  mit dem Oktaëder bald kleiner, bald größer als der Würfel. An einem Krystalle mit oktaëdrischem Habitus wurde die Combination  $\{111\}\{100\}\{221\}$  beobachtet, an einem anderen mit demselben Habitus noch die neue Form  $\{661\}$ .

$$\begin{array}{lcl} (661):(111) & = & 28^\circ 35' \text{ gem.} \quad 28^\circ 32\frac{1}{2}' \text{ ber.} \\ (661):(6\bar{6}1) & 13 \ 21 \ - & 13 \ 26 \ - \end{array}$$

6. Mißpickel von Brosso und Traversella. Neben dichten Massen findet man auch prismatische Krystalle mit krummen Flächen von  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ . Bei Brosso wurden auch zusammen mit Bleiglanz kleine, nadelförmige Krystalle mit  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{221\}$  gefunden, an welchen  $\{110\}$  vorherrscht. Auch die neue Form  $\{221\}$  ist ziemlich stark entwickelt.

$$(221):(001) = 76^\circ 41' - 76^\circ 42' \text{ gem., } 76^\circ 44' \text{ ber.}$$

An einigen dieser Kryställchen beobachtete Verf.  $\{111\}$  mit linearen Flächen. Auch Zwillinge nach  $\{101\}$  werden erwähnt.

7. Tetraëdrit von Traversella. Findet sich selten neben Kupferkies und Dolomit in kleinen, tetraëdrischen Krystallen, welche wenig mehr als 2 mm Höhe erreichen. Manchmal findet man Tetraëdrit, in alternierenden Schichten mit Magnetit und Dolomit, in Krystallen, welche größer als  $\frac{1}{2}$  cm sind. Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{2\bar{1}1\}$ ,  $\{4\bar{1}1\}$ ,  $\{221\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{322\}$ .

8. Cerussit von Traversella. Undeutliche Cerussitkrystalle bilden oft einen dünnen Überzug auf Bleiglanz. Bei Traversella erreichen diese Krystalle oft 3—4 mm und zeigen die Combination  $\{010\}$   $\{110\}$   $\{011\}$   $\{111\}$ , oft noch  $\{130\}$ . Sehr häufig sind Zwillinge nach  $\{110\}$ . Berechnete Constanten:

$$a : b : c = 0,60960 : 1 : 0,72255.$$

Ref.: F. Zambonini.

**13. F. Millosevich (in Sassari): Notizen zur Mineralogie Sardinens. Das Azuritlager beim Castello di Bonvei, in der Nähe von Mara, nebst einigen Bemerkungen über die Bildung der natürlichen Kupfercarbonate (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 2. Sem. 1906, (5) 15, 732—740).**

Bekanntlich finden sich in den trachytischen Gesteinen des nordwestlichen Teiles Sardinens, im Bezirke von Alghero, Erzlagerstätten. Diese sind wissenschaftlich interessant, aber noch wenig untersucht. Verf. beschreibt ein Azuritlager in der Nähe des Castello di Bonvei. Es findet sich am nordöstlichen Abhange des steilen Hügels, auf welchem die Ruinen des alten Schlosses von Bonvei liegen, genau an der Cadis genannten Localität. Verschiedene, wenig mächtige Schichten, aus Azurit mit wenig Malachit bestehend, sind in einen limonithaltigen Thon eingelagert. Das Liegende bildet ein stark veränderter, rötlicher Andesittrachyt. Dieses Gestein zeigt keine Spur von Mineralisierung, im Gegensatz zu einer anderen, den Trachyten mehr nahestehenden Varietät von Andesittrachyt, welche den Hügel, auf welchem die Ruinen des Schlosses stehen, bildet. Ein großer Damm von kieseligem Materiale, dichtem Quarzit, verbindet dieses letztere Gestein mit den Azurit führenden Thonschichten.

Auf diesen Schichten und gegen den trachytischen Hügel zu finden sich die miocänen Kalke, welche das Gerippe der umgebenden Höhen bilden.

Die Azuritschichten zeigen eine durchschnittliche Mächtigkeit von 20 cm, die größte Mächtigkeit beträgt  $\frac{1}{2}$  m. Der Azurit kommt in dichten Kügelchen vor, entweder lose im Thon oder zu mehreren vereinigt, unter Entstehung von warzen- und nierenförmigen Gebilden. Im Inneren der Kügelchen beobachtet man sehr kleine Drusen mit winzigen Azuritkrystallen. Diese verschiedenen Structurarten und die Größe der Kügelchen stehen mit der Menge des beigemischten Thonmaterials in Zusammenhang. Die größten Kügelchen, welche einen Durchmesser von 3 cm erreichen, sind sehr unrein und finden sich da, wo der Thon vorherrscht, isoliert oder lose verbunden; mit zunehmender Thonmenge tritt das Mineral in Schichten oder Massen mit dichter, warzenförmiger Structur auf. In den Azuritschichten, welche das Liegende, aus dem erwähnten rötlichen Andesittrachyt bestehend, berühren, bilden nicht mehr Thone, sondern Baryt das Gangmaterial. Baryt findet sich in weißen, dichten Massen oder in Blättchen von unregelmäßiger Anordnung oder endlich in tafelförmigen, kleinen Krystallen mit den Formen  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{011\}$  und  $\{110\}$ ; neben dem Baryt

treten Aggregate von sehr kleinen, nicht genau bestimmbarren Azuritkrystallen und erdiger oder dichter Malachit auf; ein Teil dieses Malachits stammt offenbar von einer Umwandlung des Azurit, aber der größere Teil hat sich unabhängig vom Azurit gebildet. Die gleichzeitige Bildung beider basischer Kupfercarbonate ist zweifellos.

Auch kleine Mengen von Kupferkies und Bornit wurden beobachtet. Die Mineralien sind jedenfalls nach der Eruption der älteren, rötlichen Andesit-trachyte, aber vor dem miocänen Kalk entstanden.

Nach Alter und Gesteinsart zeigt das Lager von Bonvei Ähnlichkeit mit den bekannten Lagern von Schemnitz und Kremnitz und noch mehr hinsichtlich der Mineralparagenese mit jenem von Chessy.

Verf. suchte experimentell die Bedingungen der Bildung von Azurit, bez. Malachit zu ermitteln. Er brachte auf den Boden eines Glasrohres 4 g  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  darüber eine 1 cm dicke Schicht von Kaolin fein gepulvert und darauf noch 2 g  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ . Das Rohr wurde zugeschmolzen und erhitzt. Die beiden Salze verlieren durch das Erwärmen Wasser, welches einen Teil der Salze löst; die so gebildeten Lösungen diffundieren durch die Kaolinschicht, die Kupferlösung mit größerer Geschwindigkeit. Bis zu 70° bildet sich am Contact zwischen Kaolin und Natriumcarbonat Malachit, dessen Menge allmählich zunimmt. Wenn die Erhitzung nun bei 75°—85° stattfindet, entsteht alsbald Azurit am Contact von Malachit und Natriumcarbonat. Bei gewöhnlicher Temperatur dauert jetzt die Malachitbildung fort, nicht aber jene von Azurit; der schon entstandene Azurit wandelt sich allmählich in Malachit um.

Azurit bildete sich also da, wo wenig Kupferchlorid mit einem großen Überschuß an Natriumcarbonat in Berührung kam. Überschuß von Natriumcarbonat bei Anwesenheit von  $CO_2$  ist also für die Azuritbildung nötig. Ob eine Temperaturgrenze für die Azuritbildung existiert, kann Verf. nicht entscheiden. Zu seinem Versuche hat er Azuritbildung nur bei 75°—85° beobachtet; doch hebt er hervor, daß andere Forscher, bei Anwendung anderer Methode, Azurit auch bei Zimmertemperatur erhalten haben.

Anwesenheit von Thon scheint die Azuritbildung zu begünstigen, weil die Kupfersalze in diesem Falle nur sehr langsam und in sehr kleinen Mengen in die Reaction eintreten; Undurchlässigkeit des Thones verzögert auch die spätere Umwandlung in Malachit. Anwesenheit von Thon scheint eine der Bedingungen zu sein für Entstehung eines größeren Lagers. Diese Bedingung ist in der Tat zu Chessy und Castello di Bonvei erfüllt. Die Ansicht Wibels (Neues Jahrb. für Min. usw. 1873, S. 242), nach welcher der Azurit in der Natur auf Kosten von vorher existierendem Malachit entstehen sollte, ist nicht stichhaltig; es besteht zwar die Möglichkeit einer solchen Umwandlung, aber die Paragenesis und die Pseudomorphose zeigen, daß der entgegengesetzte Vorgang in den meisten Fällen stattfindet.

Ref.: F. Zambonini.

**14. F. Zambonini (in Neapel): Über den Bleiglanz, welcher sich bei dem letzten Vesuviusausbruche vom April 1906 gebildet hat (vorläufige Notiz) (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 2. Sem. 1906, (5) 15, 235—238).**

**Derselbe: Mineralogische Notizen über den Vesuviusausbruch vom April 1906 (Atti R. Accad. delle Scienze fis. e mat. di Napoli 1906, (2) 18, No. 8, 40 S.).**

Jeder Vesuviusausbruch zeigt in bezug auf Menge und Natur der gebildeten Mineralien etwas charakteristisches. So war Tenoritbildung beim Ausbruche

von 1855 relativ gering, obwohl Kupfer reichlich anwesend war; Tenorit fand sich dagegen in großen Mengen nach dem Ausbruche von 1872.

Der letzte Vesuvausbruch ist durch die Bildung von bedeutenden Mengen metallischer Sulfide (Beiglanz und Realgar ziemlich reichlich, Pyrit in geringer Menge und sehr selten Kupferkies) charakterisiert. Bleiglanz, Pyrit und Kupferkies sind unter den Vesuvproducten noch nicht beobachtet worden; Realgar wurde seit dem Ausbruche von 1822 nicht mehr gefunden.

Die Abhandlung zerfällt in drei Teile: der erste behandelt die Fumarolenbildungen, der zweite einige Mineralien der Auswürflinge und der dritte zwei Mineralien, von welchen nicht sicher ist, ob sie Bildungen des letzten oder des vorigen Ausbruches sind.

#### Fumarolenbildungen.

Unter den Mineralien, welche sich in den Fumarolen bildeten, sind folgende vom Verf. nur erwähnt: Cotunnit; Tenorit oft in Atelin umgewandelt; Gyps in Blättchen oder in sehr schlecht ausgebildeten nadelförmigen Kryställchen; Hämatit, selten, in krystallinischen Krusten oder Blättchen; Aphtithalit, von welchem eine etwas bläuliche Varietät merkwürdig ist, welche in Gruppen von Federkryställchen mit Bleichlorid und -sulfat gemischt vorkommt.

Schwefel. Er kommt häufig als Sublimationsbildung der Fumarolen des Kraters oder der Laven vor, gewöhnlich zeigt er Aggregate von schlecht ausgebildeten Krystallen, so daß bis jetzt keine Messungen über den vesuvischen Schwefel vorliegen. Unter den Producten einer kleinen Fumarole, welche sich in der »Montagnella Rossa« auftrat, fand Verf. einige gute Kryställchen. Das Stück, an welchem sie beobachtet wurden, war sehr reich an Schwefel und mit Molisit imprägniert. Die Krystalle zeigten die Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $t\{115\}$ ,  $s\{113\}$ ,  $n\{011\}$ ,  $v\{013\}$ ,  $z\{135\}$ ,  $x\{133\}$ ,  $q\{131\}$ . Die Basis und  $\{010\}$  sind immer schmal;  $\{110\}$  ist ziemlich häufig, besonders an den flächenreichen Krystallen, welche die Combination aller oben erwähnten Formen, mit Ausnahme manchmal von  $\{010\}$ , zeigen, und hat ziemlich große Flächen.  $\{111\}$  herrscht immer über die anderen anwesenden  $\{hhl\}$  vor; zusammen mit dieser Pyramide kommt immer  $\{113\}$  vor, während dagegen  $\{115\}$  manchmal fehlt oder nur schmale Flächen hat.  $\{011\}$  wurde an allen Krystallen gefunden; an flächenarmen Krystallen tritt es stark hervor.  $v$ ,  $x$ ,  $z$ ,  $q$  sind fast immer sehr klein. Der Verf. vergleicht diesen vesuvischen Schwefel mit jenem aus der Solfatara, welcher von A. Scacchi beschrieben wurde und sich ebenfalls durch Sublimation gebildet hatte. A. Scacchi fand  $\{101\}$  sehr häufig, während Verf. diese Form nicht beobachten konnte. Die Farbe der gemessenen vesuvischen Krystalle ist die typische schwefelgelbe. Die gemessenen Winkel stimmen gut mit den aus den Kokscharowschen Constanten berechneten.

Realgar. Dieses Mineral ist für den letzten Ausbruch sehr charakteristisch und fand sich reichlich in den Seitenfumarolen des vesuvischen Conus; hierin zeigt sich eine Ähnlichkeit des Ausbruches von 1906 mit dem von 1822, bei welchem von Monticelli und Covelli Realgar ebenfalls in bedeutender Menge beobachtet worden ist; nach 1822 wurde Realgar unter den Producten der vesuvischen Fumarolen nicht mehr erwähnt.

Auf den stark zersetzten, oft sehr zerbrechlichen Gesteinen, welche die Wände der Fumarolen bilden und mit Schwefel von der gewöhnlichen gelben Farbe oder einer schmutzig grünen Substanz bedeckt sind, bemerkt man dünne Krusten, höchstens 1 mm dick und Kügelchen von orangegelber bis dunkelbordeauxroter Farbe. Diese Krusten und Kügelchen entstanden später als der

gelbe Schwefel, auf welchem sie häufig aufsitzen. An einigen Stufen sind sie zum Teil von Schwefel bedeckt. Die grünliche, oben erwähnte Substanz besteht zum großen Teil aus Schwefel; die wässrige Lösung enthält  $Cl'$ , wenig  $SO_4''$ , reichlich  $Na$  und  $K$ , wenig  $Mg$  und  $Ca$ , sehr wenig  $Mn$  und viel  $Al$ , sowie  $Fe$  in ziemlich bedeutender Menge.  $Fe$  ist dagegen in kleiner Menge anwesend. An anderen Stufen kommt  $FeCl_3$  reichlich vor. Die roten Krusten sind ein Gemenge von Realgar und selenhaltigem Schwefel; je nach der Menge des Schwefels wechselt die Farbe. Die Zusammensetzung ist also ähnlich jener der Krusten aus der Solfatara, welche 1863 Phipson beschrieben hat. Die Realgarkrystalle sind ziemlich häufig, aber gewöhnlich schlecht ausgebildet oder äußerst klein. Doch konnte Verf. einige kleine (nicht größer als 2 mm nach c) zinnoberrote Krystalle finden mit den Formen  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $i\{410\}$ ,  $l\{210\}$ ,  $w\{430\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $v\{230\}$ ,  $x\{101\}$ ,  $\pi\{201\}$ ,  $e\{111\}$ ,  $r\{012\}$ ,  $f\{212\}$ ,  $n\{212\}$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  fehlen niemals,  $i$  fehlt manchmal und  $v$  ist ziemlich selten. Die Endflächen kommen gewöhnlich alle zusammen vor, mit Ausnahme von  $x$ , welches selten ist. Die relative Größe der verschiedenen Formen ist wechselnd; die Krystalle sind fast immer nach  $\{100\}$  mehr oder weniger tafelförmig. Die beschriebenen Krystalle, jene von Solfatara (Scacchi und Fletcher), von Guadeloupe (Lacroix), und selbst vom Ausbruche von 1822, obwohl alle durch Sublimation entstanden, weisen in krystallographischer Hinsicht Unterschiede auf; letztere zeigen nach des Verfs. Interpretation der von Monticelli und Covelli mitgeteilten Figuren die Formen  $\{001\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{010\}$  und sind im Habitus verschieden. Die Verschiedenheit im Habitus hängt nach dem Verf. mit der Bildungstemperatur zusammen. Die vom Verf. gemessenen Krystalle zeigen bedeutende Winkelstörungen, doch ist der dadurch verursachte triklone Charakter nur scheinbar, weil auf  $\{100\}$  genau parallele Auslöschung beobachtet wurde.

**Bleiglanz.** Dieses Mineral ist, wie der Pyrit, für den letzten Ausbruch charakteristisch, weil es in ziemlich bedeutenden Mengen gefunden wurde. Ziemlich häufig kommt dagegen Bleiglanz in den Kalkblöcken des Monte Somma vor. In den Fumarolen des Kraters wurde Bleiglanz von Ende Mai bis Anfang November in schönen kleinen Würfeln beobachtet. Gewöhnlich sind die Krystalle skelettartig ausgebildet oder die Flächen sind treppenförmig; man hat genau das Aussehen der Bleiglanzkrystalle, welche auf verschiedenen Hütten gefunden wurden. Die Bleiglanzbildung ist durch die reversible Reaction  $PbCl_2 + H_2S \rightleftharpoons PbS + 2HCl$  zu erklären, nach welcher Durocher vor 50 Jahren Bleiglanz synthetisch darstellte.

**Pyrit.** Dieses Mineral wurde nur neben Bleiglanz gefunden. Es bildet sehr kleine Kryställchen (nur selten erreichen sie 0,5 mm, ganz ausnahmsweise 1 mm), häufig in Gruppen oder Krusten vereinigt. Pyrit ist älter als Bleiglanz. Einige Kryställchen zeigten die Combination  $\{100\}$ ,  $\pi\{210\}$ ,  $\{111\}$ ;  $\{100\}$  herrscht vor. Pyrit entstand durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenchlorid.

**Kupferkies.** In den Lapilli der »Bocca nel Pigno« genannten Localität wurden zwei kleine, blasige Schlacken gefunden, deren Höhlungen oft von einer sehr dünnen, bronzegelben, metallglänzenden Kruste bedeckt wird. Diese Krusten bestehen aus äußerst kleinen Kryställchen. Die chemischen Eigenschaften stimmen mit jenen des Kupferkieses überein. Neben dem Kupferkiese findet man bisweilen sehr kleine dunkelgraue, stark metallglänzende Kryställchen, welche viel-

leicht Bleiglanz sind. An einigen Stellen ist der Kupferkies in eine himmelblaue Substanz umgewandelt, welche für eine Untersuchung nicht ausreichte. Die Bildung des Kupferkieses kann man sich leicht durch die Doeltersche Reaction (diese Zeitschr. 11, 35) oder durch Einwirkung von  $H_2S$  auf die Chloride des Eisens und Kupfers erklären. Der Kupferkies ist bis jetzt unter den vesuvischen Producten nicht beobachtet worden, wohl aber unter jenen des Monte Somma.

**Pseudocotunnit.** Dieses Mineral bildete sich sehr spärlich nach dem letzten Ausbruche. Aus der mikroskopischen Untersuchung ging hervor, daß die Kryställchen, manchmal zu Dendriten vereinigt, wahrscheinlich zum rhombischen Systeme gehören und eine auffallende Ähnlichkeit mit den Cerussitkrystallen zeigen. Die Pseudocotunnitkryställchen waren nach  $c$  verlängert und zeigten ein Pinakoid (als  $\{010\}$  aufgefaßt), nach welchem sie etwas tafelförmig ausgebildet erscheinen, und zwei Prismen  $\{h k 0\}$  und  $\{0 k l\}$ . Diese Eigenschaften stimmen mit jenen, welche Lorenz und Ruckstuhl (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1906, 51, 71) der Verbindung  $PbCl_2 \cdot 2KCl$  zuschreiben, vollkommen überein. Auch die Analysen Scacchis entsprechen dieser Formel und nicht der von ihm angegebenen  $PbCl_2 \cdot KCl$ . Der Pseudocotunnit schmilzt leicht im Bunsenbrenner und färbt die Flamme violett. Auf Kohle mit Soda erhält man metallisches Blei.

**Krystallisierter Anglesit.** Das Bleisulfat ist bis jetzt am Vesuv nur in Lavenfumarolen von A. Scacchi als erdige Substanz oder in Pseudomorphosen nach Apyrit beobachtet worden. Beim letzten Ausbruche bildete sich Anglesit in gut bestimmbarern Krystallen in den Conusfumarolen, welche Bleiglanz lieferten. Die Anglesitkryställchen, welche selten 1 mm erreichen, sind zu kleinen Gruppen, Warzen und Krusten vereinigt. Selten sind sie farblos, manchmal etwas gelblich oder grünlich, gewöhnlich zeigen sie sehr hell violblaue Farbe. Der Glanz ist harzig oder glasig. Die Flächen sind wenig glänzend und unregelmäßig. Die beobachteten Formen sind  $d\{102\}$  und  $o\{011\}$  (an allen Krystallen vorkommend) und  $a\{100\}$  seltener und sehr schmal. Die Combinationen sind 1)  $d o$ , 2)  $d o a$ . Die Krystalle haben fast immer oktaëdrischen Habitus wegen der nahezu gleichen Größe von  $d$  und  $o$ , selten sind sie nach der Axe  $a$  verlängert. Die Bildung des Anglesit ist am einfachsten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bleichlorid zu erklären; nach Verf. ist aber auch die folgende Erklärung nicht unwahrscheinlich. Durch Oxydation des Bleiglanzes kann sich amorphes oder kryptokrystallinisches Bleisulfat bilden, welches durch die sauren Exhalationen, besonders von  $HCl$ , in deutliche Krystalle umgewandelt wurde.

**Krystallisierte Verbindungen,** aus den wässerigen Lösungen der Kratersublimationen erhalten. Verf. hat zahlreiche Salzgemische nach der Methode A. Scacchis untersucht. Er hat so verschiedene krystallisierte Verbindungen dargestellt, welche zum großen Teil mit jenen identisch sind, welche A. Scacchi seiner Zeit erhalten hatte. Häufig wurden hierbei Chalkantit, Sylvit und Halit beobachtet, ziemlich häufig auch Mirabilit, selten Kaliumsulfat, Schönit und Cyanochroit. Merkwürdig sind aber Metavoltin und die monokline Form des Kaliumnatriumsulfates, welche bis jetzt noch nicht unter den in solcher Weise erhaltenen Verbindungen beobachtet worden waren. Die Apyritkrystalle, welche durch eine sehr geringe, nicht bestimmbare Menge Kupfersulfat in fester Lösung ganz schwach grün gefärbt waren, entsprachen vollkommen der Formel  $K_3Na(SiO_4)_2$ , wie die  $SiO_4$ -Bestimmung bewies (gef. 58,06, ber. 57,83). Diese Krystalle stützen daher die Ansicht von Retgers



und Goßner (diese Zeitschr. 39, 155), daß Aphthitalit ein Doppelsalz und keine isomorphe Mischung ist. Die untersuchten Krystalle zeigten genau dieselben optischen Eigenschaften wie sie Goßner beschrieben hat; auch was die Umwandlung der monoklinen in die trigonale Form beim Erhitzen betrifft, findet Verf. die Angaben Goßners bestätigt.

Metavoltin wurde aus einigen hell bräunlichgelben Krusten erhalten; die mikroskopische Untersuchung gab keine bestimmten Resultate. Die Metavoltinkryställchen zeigen ein hexagonales Prisma und die Basis. Charakteristisch sind die optischen Eigenschaften. Durch die Prismenflächen gesehen erscheinen sie ölgelb, durch die Basis dagegen intensiv braun, fast undurchsichtig. Optisch einaxig negativ; der Pleochroismus ist: grünlich in der Richtung der Hauptaxe, hellkastanienbraun senkrecht dazu. Chemische Zusammensetzung unter I. zu sehen,

	I.	II.
$Fe_2O_3$	21,49	21,44
$K_2O$	21,03	21,09
$H_2O$	14,35	14,50
$SO_3$	42,98	42,97
	<hr/> 99,85	<hr/> 100,00

während die Formel  $5K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 12SO_3 + 18H_2O$  die unter II. stehenden Zahlen erfordert. Es wird also die Marignac'sche Formel und nicht die Maussche, welche man oft in Lehrbüchern der Chemie findet, bestätigt. Die untersuchten Krystalle sind identisch mit dem Metavoltin von Blaas, der Natrium- und Eisenoxydul enthält. Metavoltin verlor bei  $105^\circ$ — $109^\circ$  6,53  $H_2O$  (ber. für  $8H_2O$  6,45), bei  $174^\circ$ — $176^\circ$  12,61 (ber. für  $16H_2O$  12,89) und bei  $205^\circ$ — $207^\circ$  13,44 (ber. für  $17H_2O$  13,70). Der Rest des Wassers geht bei etwas höherer Temperatur weg; das gesamte Wasser scheint als Krystallwasser zu betrachten zu sein.

Mineralien der Auswurfsblöcke. Verf. hat nur einen kleinen Teil dieser Mineralien untersucht.

Sylvin. Lacroix hat einen großen, rötlichen Leukotephrithblock vom Ausbruche 1906 beschrieben, welcher bis zu 2 cm große Sylvinwürfel enthielt. Im mineralogischen Museum der Universität Neapel fand sich ein Stück, welches 1864 gesammelt worden war; es enthielt zahlreiche Sylvinwürfel, welche den von Lacroix beschriebenen vollkommen ähnlich sind, nur sind sie viel kleiner. Daß es sich um Sylvin handelt, wurde durch das Brechungsvermögen ( $n = 1,490 Na$ ) und die chemischen Eigenschaften bewiesen. Dieser Sylvin ist, wie jener von 1906, von Halitwürfeln begleitet. Johnston-Lavis hat unter dem Namen Chlornatrokalit einige Würfel des Lacroix'schen Blocks beschrieben, welche die Zusammensetzung  $6KCl \cdot NaCl$  haben sollten. Der Chlornatrokalit scheint nur ein Gemenge von Halit und Sylvin zu sein.

Amphibol. Dieses Mineral war in den Blasenräumen der Auswurfsblöcke des Ausbruchs von 1906 sehr häufig. Man kann braunroten, schwarzen, hell braungelben Amphibol unterscheiden.

Die erste Varietät ist die wichtigste, aber die seltenste. Die Farbe wechselt von dunkeln Weingelb zu Braunrot. Mit Glimmer und Hämatit kleiden die Krystalle die Höhlungen eines stark metamorphosierten Blocks von heller und rosa Farbe aus; der Block ist ganz verschieden von den gewöhnlichen, meist wenig veränderten Leukotephrithblöcken. Amphibolkrystalle von ähnlicher Farbe hatte schon A. Scacchi an einigen Blöcken von 1872 beobachtet, aber nicht näher

beschrieben. Die Kryställchen von 1906 (größte Länge nach  $c$  5 mm, gewöhnlich nur 2 oder 3 mm) zeigten die Formen  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{130\}$ ,  $n\{310\}$ ,  $x\{021\}$ ,  $r\{\bar{1}11\}$ ,  $o\{\bar{2}21\}$ ,  $k\{111\}$ ,  $i\{\bar{1}31\}$ ,  $t\{\bar{2}01\}$  und die Combinationen: 1)  $abcmrki$ ; 2)  $abcmxroki$ ; 3)  $abcmnxrki$ ; 4)  $abcmnxroki$ ; 5)  $abcmxrok i$ ; 6)  $abcmnxroki$ . Die Krystalle sind nach  $c$  prismatisch;  $\{110\}$  herrscht immer unter den Flächen der Zone  $\{001\}$  vor. Die Endflächen haben, mit Ausnahme von  $\{\bar{2}21\}$ , welches immer schmal ist, wechselnde Größe. Selten sind die Krystalle ganz regelmäßig ausgebildet; jene, welche an beiden Enden der Axe  $c$  Flächen zeigen, bieten gewöhnlich ein hemimorphes Aussehen. Aus zahlreichen Messungen berechnet sich das Axenverhältnis  $a:b:c = 0,5494:1:0,2946$ ;  $\beta = 74^\circ 38\frac{1}{2}'$ , welches jenem des Amphibols vom Aranyer-Berge (diese Zeitschr. 8, 568) und des schwarzen Amphibols aus den Albaner Gebirgen (diese Zeitschr. 37, 369) sehr nahe steht. Der Pleochroismus ist nicht an allen Krystallen vollkommen gleich, was eine Folge der Verschiedenheiten in der Farbe ist. Häufig beobachtet man:  $c =$  braungelb,  $b =$  hell honiggelb,  $a =$  sehr hell grünlich. An anderen Krystallen ist  $c =$  hellbraun,  $b =$  intensiv canariengelb. Immer aber ist die Absorption  $c > b > a$  wie an den meisten Amphibolen.  $c:c$  auf  $(110) = 20^\circ - 26^\circ$ , auf  $(010) = 32^\circ - 33^\circ$ , aber auch etwas niedriger.

Schwarzer Amphibol. Der Verf. hat zwei Varietäten untersucht, welche er A und B nennt.

Amphibol A. Zahlreiche Hohlräume in einigen Leukotephritblöcken waren mit schwarzen Amphibolkrystallen, Magnetitoktaëderchen und seltenen, sehr kleinen Sodaliththrombendodekaëdern ausgekleidet. Die Amphibolkryställchen zeigten folgende Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{310\}$ ,  $x\{021\}$ ,  $r\{\bar{1}11\}$ ,  $i\{\bar{1}31\}$ , welche sich zu den zwei Combinationen: 1)  $abcmrix$ ; 2)  $abcmnriz$  vereinigen. Die zweite dieser Combinationen ist seltener. Die Krystalle sind immer nach der Axe  $c$  verlängert; unter den Endformen herrscht fast immer  $\{\bar{1}11\}$  stark vor; nur selten sind  $\{021\}$  und  $\{001\}$  ziemlich groß und sogar größer als  $\{\bar{1}11\}$ . Für diese schwarzen Krystalle berechnet sich  $a:b:c = 0,5502:1:0,2942$ ;  $\beta = 74^\circ 40'$ . Dieses Axenverhältnis steht jenem der braunroten Krystalle sehr nahe. Der Pleochroismus ist:  $c =$  olivengrün,  $b =$  rötlichbraun,  $a =$  sehr hellbraun, etwas ins grünliche fallend; die Absorption  $b > c > a$ . Der Unterschied in der Absorption zwischen  $b$  und  $c$  ist sehr klein, doch deutlich an fast allen beobachteten Schliften. Die Neigung der Auslöschung wechselt ziemlich. Auf  $(110)$  hat man häufig  $c:c = 20^\circ$ , manchmal etwas weniger, aber auch selbst  $24^\circ$ ; auf  $(010)$  fand Verf.  $c:c = 30^\circ$ .

Amphibol B. Dieser ist häufiger als A und kommt in den Höhlungen von wenig veränderten Leukotephritblöcken vor, neben viel Sodalith in ziemlich großen Krystallen. An diesen Amphibolkryställchen (selten länger als 2 mm nach  $c$ ) wurden folgende Formen beobachtet:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $x\{021\}$ ,  $r\{\bar{1}11\}$ ,  $i\{\bar{1}31\}$ ,  $q\{\bar{1}51\}$  und zwei Combinationen: 1)  $abcmrix$ ; 2)  $abcmr i q x$ ; die zweite ist selten. Alle Krystalle sind nach  $c$  verlängert und in der Zone  $\{001\}$  herrscht  $\{110\}$  vor. Was die Endformen betrifft, so kann man zwei Typen unterscheiden: einen, ähnlich den Amphibolkrystallen A, mit  $\{\bar{1}11\}$  vorherrschend; der andere ist völlig verschieden, indem unter den Endformen  $\{021\}$  herrscht; die Basis ist sehr klein,  $\{\bar{1}31\}$  dagegen größer als  $\{\bar{1}11\}$ . Auch das Axenverhältnis ist etwas verschieden:  $a:b:c = 0,5474:1:0,2927$ ;  $\beta = 74^\circ 48' 30''$ . Die Auslöschungsschiefe ist kleiner; auf  $(110)$  hat man  $c:c = 10^\circ - 12^\circ$ , auf  $(010)$   $c:c = 18^\circ$ . Der Pleochroismus  $c =$  oliven-

grün,  $b$  intensiv gelblich braun,  $a$  = sehr hell grünlichbraun. Absorption  $c$  nahezu gleich, etwas größer als  $b > a$ .

**Braungelblicher Amphibol.** In den Hohlräumen zahlreicher Blöcke fanden sich lange sehr dünne Nadeln eines Amphibols von hell gelblichbrauner, manchmal olivengelllicher oder intensiv blonder Farbe. Diese Krystalle sind oft von Mikrosomit begleitet und erreichen selbst 8 mm nach  $c$ , sind aber gewöhnlich nicht dicker als  $\frac{1}{2}$  mm, meistens noch dünner. Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{310\}$  (selten),  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{\bar{1}31\}$ ,  $\{021\}$ . Unter den Endflächen herrscht  $\{\bar{1}11\}$  stark vor. Auf  $\{110\}$  ist die Auslöschungsschiefe gegen  $c$  nahezu  $20^\circ$ .

Die braunroten, die braungelblichen und die schwarzen A-Krystalle wurden drei Stunden lang in einem Platintiegel über einem guten Bunsenbrenner erhitzt und dann optisch untersucht. Alle gingen in einen fast vollkommen undurchsichtigen (in ganzen Krystallen), Amphibol von sehr dunkler Farbe über, welcher immer den Pleochroismus  $c$  = bräunlicholiv,  $b$  = Ölfarbe etwas bräunlich und Absorption  $c > b$  (Unterschied zwischen  $c$  und  $b$  klein) zeigt. Die Auslöschungsschiefe ist kleiner geworden. Da alle drei untersuchten Amphibole sich in einen Amphibol umwandeln, welcher immer dieselben optischen Eigenschaften zeigt, so ist es möglich, daß die drei ursprünglichen Amphibole unter sich vorwiegend durch die relativen Mengen von  $\overset{++}{Fe}$  und  $\overset{+++}{Fe}$  unterscheiden.

Die braunroten und braungelben Krystalle gehören wahrscheinlich zu den Alkaliamphibolen, wie jene vom Aranyer-Berge, Cabo Fris usw. Die schwarzen Krystalle A sind katophoritähnlich, besonders wegen der hohen Auslöschungsschiefe und der Absorption  $b > c$ . Sie sind den Amphibolen von Vinara ähnlich, welche Riva zum Katophorit rechnet. Die schwarzen Krystalle B sind der Varietät A nahestehend, mit Annäherung an die syntagmatistischen und gewöhnlichen Hornblenden. Das Axenverhältnis der Krystalle B kommt in der Tat näher der gewöhnlichen Hornblende.

**Sodalith.** Das Mineral wurde an vielen Blöcken beobachtet und ist gewöhnlich von schwarzem Amphibol begleitet. Es lassen sich drei Typen unterscheiden: Kleine Krystalle, welche selten 3 mm erreichen und das einfache Rhombendodekaeder in fast modellartiger Ausbildung zeigen; Krystalle nach der Richtung  $[111]$  stark verlängert, mit der gewöhnlichen Combination  $\{110\}$ , sehr untergeordnet  $\{100\}$ , selten  $\{111\}$ . Diese Krystalle sind fast immer ausgehöhlt. Den dritten Typus endlich bilden nach zwei  $\{110\}$ -Flächen tafelförmige Krystalle. Ihre Formen sind gewöhnlich  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{111\}$ ; an einem Krystalle wurden auch zwei Flächen von  $\{321\}$ , für Sodalith neu, entdeckt.

$$(110):(321) = 19^\circ 15' - 19^\circ 18' \text{ gem.}, 19^\circ 6\frac{1}{2}' \text{ ber.}$$

Die Krystalle des ersten Typus zeigen oft emailartigen, jene der zwei anderen Typen fast immer Glasglanz. Keine optischen Anomalien. Brechungsindex  $n = 1,4836$  (Na-Licht).

**Mikrosomit und Cavolinit.** Beide kommen an vielen Blöcken vor. Ersterer bildet sehr schmale Nadeln mit einer Länge von 2 mm ca., selten bis zu 3 mm und gewöhnlich nicht dicker als  $\frac{1}{2}$  mm, und ist mit dem einen Ende der Hauptaxe an den Wänden von Hohlräumen von sehr wenig metamorphisierten Leukotephriten aufgewachsen. Begleiter sind Hämatitblättchen. Die Mikrosomitkryställchen sind gewöhnlich farblos und stark glänzend. Beobachtete Formen:  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ , selten auch  $\{11\bar{2}0\}$ . Nur einmal wurde  $\{20\bar{2}1\}$  mit einer sehr schmalen Fläche gefunden. Die Basis ist größer

als  $\{10\bar{1}1\}$  mit Ausnahme der Blöcke, wo der Mikrosomit von vielem Hämatit begleitet ist; an diesen Krystallen ist die Basis viel kleiner. Die Winkel stimmen mit den von Scacchi angegebenen gut überein. Positive Doppelbrechung: Brechungsindices an drei Prismen bestimmt:

$\omega_{Na}$	$\varepsilon_{Na}$	$(\varepsilon - \omega)_{Na}$
1,5206	1,5287	0,0081
1,5210	1,5289	0,0079
1,5210	1,5292	0,0082.

Das Mittel ist  $\omega_{Na} = 1,5209$ ,  $\varepsilon_{Na} 1,5289$ ,  $\varepsilon - \omega = 0,0080$ . Das Brechungsvermögen ist niedriger, als beim Nephelin, wie aus dem Vergleiche mit den für dieses Mineral bekannten Werten hervorgeht. Verf. teilt auch eigene Bestimmungen am Nephelin von Parco Chigi, Albanergebirge, mit:  $\omega_{Na} = 1,5428$ ,  $\varepsilon_{Na} = 1,5380$ ,  $(\omega - \varepsilon)_{Na} = 0,0048$ .

Der sogenannte Cavolinit bildet kleine (4 mm lange, 1 mm breite) Krystalle mit starkem Seidenglanz, welche zusammen mit meist schlecht ausgebildeten schwarzen Amphibolkrystallen die Blasen einiger wenig metamorphosierter Leukotephritblöcke auskleiden. Größere aber unregelmäßigere Cavolinitkrystalle wurden in den kleinen Höhlungen eines Leukotephrit mit sehr kleinen Leucit- und großen porphyrischen Augitindividuen gefunden. Dieser Leukotephrit ist stark metamorphosiert und zeigt deutliche Cavolinitisierung. Die beobachtete Combination ist  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ; der Habitus entspricht den von A. Scacchi beschriebenen Cavolinitkrystallen aus den Kalkblöcken des Monte Somma.

Thermonatrit und Trona. Im Monate August 1906 wurden in der Nähe der Lava von 1895 in Atrio del Cavallo einige Stücke von blasigem Leukotephrit gesammelt, für welche nicht sicher ist, ob sie zur Lava von 1849 gehören oder während des letzten Ausbruches ausgeworfen wurden. In den Höhlungen dieser Leukotephrite fanden sich weiße Krusten eines Mineral, welches mit Thermonatrit identisch ist, sowie sehr zerbrechliche Krusten eines in Nadeln deutlich krystallisierten Minerals, welches Verf. als Trona erkannte. Trona ist bis jetzt, wenigstens mit Sicherheit, nicht unter den vesuvischen Mineralien gefunden worden. (Matteucci (diese Zeitschr. 81, 400) sagte ausdrücklich, daß es ihm unmöglich war zu bestimmen, ob das von ihm beobachtete »Natriumbicarbonat« mit Trona identisch war oder nicht.) Nach der mikroskopischen Untersuchung sind die vesuvischen Tronakrystalle nach der Basis tafelförmig und nach der Axe  $b$  verlängert. Als Endformen zeigen sie manchmal  $\{\bar{1}11\}$ . Deutliche Spaltbarkeit parallel  $\{100\}$ . An einigen sehr kleinen Nadelchen konnte Verf. einige goniometrische Messungen in der Zone  $[010]$  ausführen. Folgende Formen wurden beobachtet:  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{101\}$  und  $t\{\bar{1}02\}$ , neu. Die Winkel stimmen gut mit den aus dem Axenverhältnisse von v. Zepharovich (diese Zeitschr. 13, 135) hergeleiteten überein. Für die neue Form  $\{\bar{1}02\}$  ergab sich:

$(001) : (10\bar{2}) = 150^{\circ} 0'$ gem.	} Mittel $29^{\circ} 48'$	} $29^{\circ} 53'$ ber.
$: (\bar{1}02) \quad 29 \ 35 \ -$		
$(100) : (10\bar{2}) \quad 72 \ 30 \ -$	} Mittel $72 \ 43$	} $72 \ 55 \ -$
$(\bar{1}00) : (\bar{1}02) \quad 72 \ 55 \ -$		

Die vesuvische Trona gibt beim Glühen 69,88% Rückstand. (Die Formel  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 + 2H_2O$  verlangt 70,36%). Übrigens ist das Mineral nicht ganz rein und enthält kleine Mengen von Sulfaten und Chloriden.

Was die Entstehung von Thermonatrit und Trona betrifft, so stimmt Verf. den Ansichten von Matteucci und Bunsen bei. Ref.: F. Zambonini.

**15. G. Boeris** (in Bologna): **Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen** (Memorie R. Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna 1906, (6) 8, 271—289).

Bromderivat des Diisonitrososafrolperoxyds  $C_{10}H_7BrN_2O_4$ .

Schmelzp.  $115^\circ$ . Dargestellt von Angeli (Gazz. chim. 22, II, 473). Krystalle aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,6001 : 1 : 0,9255$ .

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{221\}$ . Die Krystalle sind immer etwas nach der Richtung  $a$  verlängert. Immer anwesend sind  $\{011\}$  und  $\{120\}$ . Die Form  $\{221\}$  ist seltener als  $\{111\}$ . Die Basis hat ziemlich schlechte Flächen; die anderen Formen geben gute Reflexe.

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(120) : (1\bar{2}0) =$	$100^\circ 14' - 100^\circ 34'$	14	$*100^\circ 24'$	—
$(011) : (01\bar{1}) =$	$94^\circ 14' - 94^\circ 41'$	12	$*94^\circ 26'$	—
$(001) : (111) =$	$60^\circ 45' - 61^\circ 18'$	8	$61^\circ 1'$	$60^\circ 56'$
$(111) : (221) =$	$13^\circ 21' - 13^\circ 45'$	9	$13^\circ 29'$	$13^\circ 32'$
$(011) : (120) =$	$58^\circ 6' - 58^\circ 54'$	5	$58^\circ 32'$	$58^\circ 33'$
$(011) : (111) =$	$48^\circ 11' - 48^\circ 47'$	5	$48^\circ 32'$	$48^\circ 32'$
$(111) : (1\bar{1}\bar{1}) =$	$82^\circ 40' - 82^\circ 56'$	2	$82^\circ 48'$	$82^\circ 55'$
$(111) : (1\bar{1}1) =$	—	1	$53^\circ 29'$	$53^\circ 27'$

Spuren einer sehr unvollkommenen Spaltbarkeit nach  $\{100\}$ . Farblose Krystalle.

$\alpha$ -Diisonitrosoisosafröl  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ .

Schmelzp.  $159^\circ$ . Dargestellt von Angeli (Gazz. chim. 22, II, 474). Krystalle aus Essigester.

Triklin.  $a : b : c = 0,5461 : 1 : 0,5676$ .

$\alpha = 96^\circ 14'$ ,  $\beta = 97^\circ 56'$ ,  $\gamma = 101^\circ 14'$ .

Beobachtete Formen:  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{1\bar{0}1\}$ ,  $\{301\}$ ,  $\{1\bar{0}3\}$ . Obiges Axenverhältnis wurde aus den an einem einzigen Krystalle angestellten Messungen berechnet, weil nur wenige Krystalle zur Verfügung standen; diese zeigten außerdem geknickte oder gekrümmte Flächen. Die Formen  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{1\bar{0}1\}$  kommen an allen Krystallen vor.

	Gemessen:	Berechnet:
$(101) : (1\bar{1}0) =$	$*50^\circ 55'$	—
$(101) : (1\bar{0}1) =$	$*93^\circ 2'$	—
$(1\bar{0}1) : (1\bar{1}0) =$	$*55^\circ 14'$	—
$(1\bar{0}1) : (1\bar{1}0) =$	$*52^\circ 0'$	—
$(110) : (1\bar{1}0) =$	$*56^\circ 29'$	—
$(101) : (110) =$	$43^\circ 23'$	$43^\circ 3'$
$(301) : (1\bar{0}1) =$	$29^\circ 20'$	$29^\circ 43'$
$(301) : (1\bar{1}0) =$	$33^\circ 47'$	$33^\circ 45'$
$(1\bar{0}1) : (1\bar{0}3) =$	$30^\circ 46'$	$31^\circ 17'$
$(1\bar{0}3) : (101) =$	$61^\circ 39'$	$61^\circ 45'$

Farblos und durchsichtig.

Diisonitrosoisosafrolanhydrid  $C_{10}H_8N_2O_3$ .

Schmelzp.  $86^\circ$ . Dargestellt von Angeli (Gazz. chim. **22**, II, 484). Krystalle aus Benzol.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,8162 : 1 : 0,9837$ .

Beobachtete Formen:  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ . Diese drei Formen kommen gewöhnlich gleichzeitig vor; einige Kryställchen zeigen nur  $\{111\}$ . Gut ausgebildete Krystalle sind sehr selten. Die Flächen, besonders jene von  $\{111\}$ , welche sehr oft eine feine Streifung nach  $[\bar{1}01]$  zeigen, sind meist uneben.

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(001) : (111) =$	$56^\circ 52' - 57^\circ 28'$	22	$*57^\circ 16'$	—
$(111) : (1\bar{1}\bar{1})$	$65 \ 12 - 65 \ 41$	14	$65 \ 25$	$65^\circ 28'$
$(111) : (1\bar{1}1)$	$64 \ 3 - 64 \ 32$	7	$*64 \ 16$	—
$(111) : (\bar{1}11)$	$81 \ 3 - 81 \ 53$	12	$81 \ 35$	$81 \ 20$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{010\}$ . Ebene der optischen Axen  $\parallel \{001\}$ , die spitze, negative Mittellinie ist zu  $\{010\}$  senkrecht. Dispersion  $\rho > v$ .  $2E_a = 63^\circ 39'$  (rotes Licht),  $62^\circ 14'$  (Na),  $60^\circ 21'$  (grün),  $57^\circ 30'$  (blau).

 $\alpha$ -Diisonitrosobromisosafrol  $C_{10}H_8BrN_2O_4$ .

Schmelzp.  $186^\circ$ . Dargestellt von E. Levi (Gazz. chim. **23**, II, 38). Krystalle aus Essigester.

Monoklin.  $a : b : c = 1,1110 : 1 : 1,4297$ ;  $\beta = 107^\circ 41'$ .

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ . Die Krystalle sind immer nach  $[100]$  verlängert.  $\{100\}$  ist selten und schmal, noch seltener und klein ausgebildet ist  $\{001\}$ .

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(011) : (0\bar{1}1) =$	$107^\circ 44' - 107^\circ 39'$	7	$107^\circ 31'$	$107^\circ 26'$
$(011) : (0\bar{1}\bar{1})$	$72 \ 13 - 72 \ 47$	10	$*72 \ 34$	—
$(100) : (001)$	$72 \ 8 - 72 \ 28$	2	$*72 \ 19$	—
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$43 \ 53 - 44 \ 22$	3	$*44 \ 6$	—
$(011) : (100)$	$79 \ 2 - 79 \ 38$	2	$79 \ 20$	$79 \ 39$
$(011) : (10\bar{1})$	$74 \ 43 - 75 \ 6$	6	$74 \ 58$	$74 \ 44$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Krystalle sind farblos und durchsichtig nur, wenn sie sehr klein sind. Ebene der optischen Axen  $\parallel \{010\}$ . Auf den Flächen von  $\{\bar{1}01\}$  sieht man eine stark geneigte optische Axe.

Nitroderivat des Diisonitrosoisosafrolanhydrid  $C_{10}H_7O_6N_3$ .

Schmelzp.  $101^\circ - 102^\circ$ . Dargestellt von E. Levi (Gazz. chim. **23**, II, 41). Krystalle aus Chloroform + Essigester.

Triklin pinakoidal.

$$a : b : c = 0,8581 : 1 : 0,8254;$$

$$\alpha = 101^\circ 12', \beta = 101^\circ 18', \gamma = 79^\circ 38'.$$

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{2\bar{1}0\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{0\bar{1}1\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ . Mehr oder weniger nach  $[1\bar{1}0]$  verlängert. Die Formen der Zone  $[001]$  sind gewöhnlich alle gleichzeitig anwesend; constant kommt auch die Basis vor. Von den anderen Formen treten  $\{0\bar{1}1\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$  häufig auf,  $\{\bar{1}11\}$  und  $\{011\}$  seltener; selten  $\{\bar{1}12\}$ ;  $\{\bar{1}01\}$  wurde nur zweimal beobachtet. Die herrschenden Formen sind  $\{001\}$  und  $\{110\}$ .

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
(010):(110)	= 54° 0'—54° 20'	7	54° 11'	54° 19'
(210):(100)	24 1—24 50	4	24 18	24 22
(010):(100)	98 15—98 44	15	*98 29	—
(100):(210)	21 32—21 55	11	*21 45	—
(010):(011)	44 41—44 46	3	44 43	44 58
(010):(001)	80 13—80 56	14	*80 31	—
(011):(010)	56 7—56 29	11	*56 18	—
(010):(111)	47 8—47 23	5	47 14	47 23
(111):(010)	67 5—67 12	5	67 10	67 11
(100):(001)	80 0—80 38	17	*80 24	—
(001):(101)	—	1	48 48	48 23
(110):(011)	58 5—58 18	6	58 12	58 19
(110):(001)	75 18—75 28	6	75 21	75 21
(001):(112)	—	1	33 50	33 32
(001):(111)	58 4—58 18	3	58 11	58 3
(001):(110)	88 45—89 15	9	89 5	88 58
(001):(111)	54 4—54 16	6	54 11	54 11
(001):(210)	85 12—85 17	3	85 15	85 11
(001):(210)	76 7—76 50	4	76 28	76 39

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Farbe hellgelb; durchsichtig. Nach den mit Essigester erzeugten Ätzfiguren kristallisiert die Substanz wirklich triklin pinakoidal.

Nitroderivat des Diisonitrosoisapiolperoxyds  $C_{12}H_{11}N_3O_8$ .

Schmelzp. 122°—123°. Dargestellt von Angeli und Bartolotti (Gazz. chim. 22, II, 504). Krystalle aus Aceton oder Essigester.

Monoklin prismatisch.

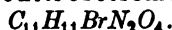
$$a : b : c = 0,6374 : 1 : 0,6163; \beta = 106^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen: {010}, {001}, {110}, {011}, {021}, {101}, {111}, {121}. Die Krystalle aus Aceton waren alle nach [001] prismatisch und zeigten folgende Formen: {010}, {001}, {110}, {011}, ziemlich selten {111} und seltener {121}. Die vorherrschenden Formen waren {110} und {001}. An den Krystallen aus Essigester fanden sich auch die Formen {021} und {101} bei mannigfaltigem Habitus; sie waren manchmal nach [001], bisweilen nach [101] verlängert.

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
(110):(010)	= 58° 22'—58° 40'	20	*58° 31'	—
(010):(021)	—	1	40 17	40° 11'
(001):(011)	30 34—30 42	12	*30 38	—
(010):(121)	44 56—45 14	10	45 0	44 58
(010):(111)	63 14—63 39	4	63 29	63 25
(111):(110)	77 31—77 56	10	77 47	77 49
(110):(011)	61 52—62 8	21	*62 0	—
(001):(110)	75 57—76 33	14	76 12	76 20
(001):(111)	56 13—56 36	9	56 25	56 24
(121):(110)	88 54—89 8	7	89 1	88 58
(001):(101)	51 46—51 53	4	51 49	51 46

Die auf {110} mit Essigester erhaltenen Ätzfiguren bestätigen die Zugehörigkeit zur prismatischen Klasse. Nicht sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Farbe schwefelgelb.

Bromderivat des Diisonitrosoisomethyleugenolperoxyds



Schmelzpt. 133°. Dargestellt von G. Malagnini (Gazz. chim. 24, II, 9). Krystalle aus Chloroform + Alkohol.

Triklin.

$$a : b : c = 0,5888 : 1 : 0,7994.$$

$$\alpha = 102^\circ 39', \beta = 99^\circ 5', \gamma = 91^\circ 21'.$$

Beobachtete Formen: {010}, {001}, {110}, {110}, {101}, {011}, {011}, {121}, {121}. Einfache Krystalle sind ziemlich selten und immer nach [100] verlängert mit {001} etwas größer als {010}. Gewöhnlich sind sie nur an einem Ende von [100] ausgebildet und zeigen immer Flächen der Formen {110}, {110}, {101}, {121}, {121}; manchmal herrschen {110} und {110} über die anderen vor, bisweilen ist das Gegenteil der Fall. Alle diese Formen sind eben und glänzend, jene der Zone [100] sind immer parallel der Zonenaxe gestreift und liefern schlechte Bilder.

Weit häufiger als einfache Krystalle sind Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillingaxe [001 : 101]. Gewöhnlich handelt es sich um Penetrationszwillinge; Contactzwillinge nach demselben Gesetze treten sehr selten auf. Nur an einem Penetrationszwillinge konnte Verf. zahlreiche Winkel messen, und wie die untenstehende Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung nicht sehr befriedigend. Die Übereinstimmung wäre aber noch schlechter, wenn man statt des oben angenommenen Gesetzes dem anderen: Zwillingaxe die Bisectrix des ebenen Winkels [001 : 110] : [001 : 110] den Vorzug geben wollte. Übrigens ist dieses Gesetz nicht annehmbar, weil die Flächen [101] der zwei Individuen in eine Ebene fallen, was mit dem zweiten Gesetze in Widerspruch steht.

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
(010) : (011) =	43° 41' — 43° 47'	2	43° 44'	43° 49'
(001) : (011)	32 48 — 32 57	4	32 53	33 9
(001) : (011)	42 42 — 43 23	12	43 5	43 6
(011) : (010)	59 47 — 60 7	4	59 58	59 56
(010) : (110)	56 31 — 56 52	6	56 39	56 41
(110) : (110)	61 25 — 61 39	7	*61 32	—
(110) : (010)	61 33 — 61 48	5	61 39	61 47
(010) : (121)	41 2 — 41 22	4	41 14	41 16
(101) : (121)	48 46 — 49 9	4	*48 56	—
(010) : (121)	46 23 — 46 56	8	46 44	46 34
(110) : (011)	60 33 — 61 15	6	60 52	60 49
(101) : (110)	53 40 — 54 4	4	*53 52	—
(121) : (110)	32 9 — 32 18	8	*32 12	—
(101) : (110)	43 33 — 44 3	6	*43 44	—
(001) : (110)	75 2 — 75 45	12	75 30	75 23
(001) : (110)	88 29 — 88 49	12	88 41	88 21
(001) : (101)	58 45 — 59 1	7	58 50	59 12
(001) : (121)	78 0 — 78 27	13	78 12	78 19



An einem Zwillinge

$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 59^{\circ}28'$	gem.	$58^{\circ}8'$	ber.
$(1\bar{1}0) : (\bar{1}10)$	62 22	61 38	
$(121) : (\bar{1}\bar{1}0)$	82 57	82 34	
$(110) : (\bar{1}21)$	82 37	82 34	
$(121) : (\bar{1}10)$	22 3	22 21	
$(1\bar{1}0) : (\bar{1}21)$	22 7	22 21	
$(110) : (\bar{1}10)$	12 7	12 59	
$(1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0)$	12 15	12 59	

Spaltbarkeit unvollkommen nach  $\{001\}$ .

Die Krystalle sind farblos, aber wenig durchsichtig.

Jodmethylat des 4-Methyl-7-isopropyl- $\Delta_N$ -carbazolenins  $C_{17}H_{24}NJ$ .

Schmelzp.  $209^{\circ}$ — $210^{\circ}$ . Dargestellt von Plancher und Carrasco (Rendic. R. Accad. Lincei Rom (5<sup>a</sup>) 18, 1. Sem., 633). Krystalle aus Alkohol.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,6350 : 1 : 0,7279$ .

Beobachtete Formen:  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ ; nach  $\{010\}$  stark tafelförmig und nach  $[100]$  verlängert. Meist zeigen die Krystalle die Combination aller beobachteten Formen.

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(010) : (110) = 57^{\circ}31'—57^{\circ}39'$		6	$*57^{\circ}35'$	—
$(110) : (210)$	14 41—15 3	4	14 51	$14^{\circ}48'$
$(010) : (011)$	53 56—53 58	2	$*53 57$	—
$(011) : (012)$	—	1	15 30	16 3
$(101) : (110)$	—	1	50 40	50 30
$(101) : (10\bar{1})$	—	1	82 33	82 13

Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{010\}$ .

Ebene der optischen Axen parallel  $\{100\}$ ; die spitze Mittellinie ist senkrecht zu  $\{010\}$ .

Chlorierte Base, aus Methyltetrahydrocarbazol erhalten,  $C_{14}H_{15}Cl_2$ .

Schmelzp.  $125^{\circ}$ — $126^{\circ}$ . Dargestellt von Plancher und Carrasco (ebenda 636). Krystalle aus Essigester.

Rhombisch.  $a : b : c = 0,5396 : 1 : 1,5311$ .

Beobachtete Formen:  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ . Die Krystalle zeigen die Combination aller dieser Formen; bald sind sie nach  $[100]$ , bald nach  $[001]$  verlängert.

	Grenzen der Mess.:	Zahl:	Mittel:	Berechnet:
$(110) : (010) = 61^{\circ}31'—61^{\circ}48'$		10	$*61^{\circ}39'$	—
$(010) : (011)$	33 4—33 14	6	$*33 9$	—
$(001) : (012)$	37 15—37 49	5	37 32	$37^{\circ}26'$
$(011) : (110)$	66 34—66 52	8	66 40	66 34
$(012) : (110)$	73 3—73 28	9	73 17	73 13

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Krystalle sind farblos und durchsichtig. Ref.: F. Zambonini.

16. A. A. Ferro (in ?): Beiträge zur Kenntnis des Contactmetamorphismus im oberen Zenträtal (Rendiconti R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere 1906, (2) 89, 288—298).

Im obersten rechten Teile des Zebrütales (Veltlin) findet sich eine alte, jetzt verlassene Magnetitgrube. Neben einem eruptiven Gesteine, welches Verf. in Übereinstimmung mit Hammer als Quarzglimmerdiorit beschreibt, treten Kalkdolomitgesteine auf. Letztere sind am Contact mit dem Diorit stark metamorphosiert. Der unmittelbare Contact besteht aus einer isotropen oder sehr schwach doppeltbrechenden Masse mit steatitartigem Aussehen, von Carbonatädrchen durchsetzt, in welcher man reichlich Pyroxen, auch Peridote und kleine Mengen von Granat und Vesuvian wahrnehmen kann, sowie Glimmer, Phlogopit, Brucit und Pleonast. Verf. beschreibt ausführlich Kalke mit Diopsid, solche mit Brucit und Peridot oder mit Spinell und Peridot oder endlich mit Peridot, Pyroxen (Diopsid und Fassait), Phlogopit und Vesuvian (in den Drusen kleine Krystalle mit den Formen:  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{101\}$ ), ferner dolomitische Kalke mit Forsterit. Von mineralogischem Interesse sind die Daten über den grünen Diopsid, welcher in 1 cm langen Krystallen in einem zuckerigen Kalke vorkommt, und über den Forsterit der dolomitischen Kalksteine.

Der Diopsid zeigt die Formen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{221\}$ ,  $\{131\}$ ,  $\{221\}$ ,  $\{331\}$ ,  $\{441\}$ . Die Krystalle sind prismatisch nach  $\{001\}$ ; unter den Endformen herrscht  $\{021\}$ , dann  $\{111\}$  und  $\{221\}$  vor. Die stets anwesenden Formen sind:  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{111\}$ . Nur an einem Krystalle wurde die für die Pyroxene neue Form  $\{441\}$  mit einer einzigen Fläche beobachtet; diese Fläche lieferte einen guten Reflex.

$(001):(44\bar{1}) = 51^{\circ}56'$  gem.,  $52^{\circ}34'$  ber. (auf Grund des Axenverhältnisses  $(110):(44\bar{1}) \quad 17 \ 42 \quad - \quad 18 \ 17\frac{1}{2} \quad - \quad \text{von vom Rath}.$

Da die Messungen von den berechneten Werten bedeutend abweichen, ist der Verf. geneigt, die Form als unsicher zu betrachten. Häufig sind Zwillinge nach  $\{100\}$ .

Spec. Gewicht 3,295 (mit Rohrbachscher Lösung bestimmt); die chemische Zusammensetzung ist:

$\text{SiO}_2$	50,29
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,24
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Spur
$\text{FeO}$	7,66
$\text{CaO}$	24,29
$\text{MgO}$	12,92
	<hr/> 99,37

Die gefundene Aluminiummenge genügt nicht, um dieses Mineral zu den Fassaiten zu rechnen.

Der Forsterit eines dolomitischen Kalksteines bildet zahlreiche, kleine Krystalle, welche nach der mikroskopischen Untersuchung die Combination  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{101\}$ , manchmal auch mit  $\{110\}$ , zeigen. Häufig sind Zwillinge nach dem Gesetze: Zwillinge- und Contactebene eine Fläche von  $\{031\}$ . Solche Zwillinge waren bis jetzt am Forsterit nicht bekannt. Nach der qualitativen Analyse und den annähernd bestimmten Brechungsexponenten handelt es sich wirklich um einen wenig eisenhaltigen Forsterit.

Ref.: F. Zambonini.

17. G. Spezia (in Turin): Experimentalbeiträge zur Krystallogeneses des Quarzes (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 1906, 41, 132—139).

Zu den Versuchen diente ein früher beschriebener Apparat, mit dessen

Hilfe Verf. zeigte, daß Druck die Löslichkeit des Quarzes nicht beeinflußt (siehe diese Zeitschr. 43, 418). Zahlreiche Splitter von wasserhellem Quarz kamen in ein Körbchen aus Silberdraht in den erwärmten Teil des Apparates; diesen Raum nennt Verf. Lösungsraum. Unter das Körbchen, in den »Absetzungsraum«, kam Quarzmaterial, welches wachsen sollte und durch einen Silberdraht zusammengehalten war. Es bestand aus drei kleinen Quarzprismen, senkrecht zur Hauptaxe geschnitten, und aus einem langen Quarzkrystalle aus der Dauphiné. Zwei von den drei Prismen lagen auf demselben Niveau, das dritte 2 cm darunter. Die Basisflächen aller drei Prismen waren horizontal gestellt. Die Basisfläche des dritten Prismas war ihrer Größe nach gleich der Summe der Oberflächen der Basis der zwei anderen Prismen. Der lange Krystall aus der Dauphiné reichte mit seinem zerbrochenen Teile in den Lösungsraum, der Teil mit Krystallflächen war in dem »Absetzungsraum«, aber 1 cm oberhalb der Prismen. Als Lösungsmittel diente eine wässrige Lösung von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , welche 2%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  enthielt. Die Temperatur der drei Thermometer des Apparates war während des Versuches, welcher 100 Tage dauerte,  $326^\circ$ — $337^\circ$  (oberes Thermometer),  $225^\circ$ — $237^\circ$  (mittleres Thermometer),  $165^\circ$ — $178^\circ$  (unteres Thermometer). Ganz genau war natürlich die Temperatur der verschiedenen Quarzstücke nicht zu bestimmen.

Das Resultat des Versuches ist folgendes. Das Prisma mit der größeren Basisfläche wuchs in der Weise, daß zwei unvollkommene Pyramiden sich an den Enden bildeten; die unvollkommene Beendigung der Bipyramiden lieferte den Anschein der Bildung der Basis. Daß es sich um Pseudoflächen handelt, geht aus ihrer mikroskopischen Beschaffenheit hervor, welche jener von Corrosionsflächen entspricht. Der Verf. ist der Ansicht, daß die Basis als typische Form am Quarze nicht existiert.

Von den zwei kleineren Prismen auf dem etwas höheren Niveau wandelte sich das eine in einen einzigen vollständigen Krystall, das andere in einen Krystall mit zwei auch vollständigen Bipyramidenendigungen um. Der Krystall aus der Dauphiné zeigte bedeutendes Wachstum an dem Ende im »Absetzungsraum«.

Bei der Regeneration der drei Prismen ist von Wichtigkeit, daß vorwiegend die Flächen eines einzigen Rhomboëders sich bildeten, während jene des anderen Rhomboëders untergeordnet sind. Der Unterschied in der Größe der Flächen der zwei Rhomboëder ist größer an den zwei Prismen, welche höher lagen, und geringer am größeren, tiefer gelegenen Prisma. Der lange Krystall aus der Dauphiné in der höheren,  $\text{SiO}_2$ -reicheren Schicht der Lösung zeigte nur Flächen eines Rhomboëders und eine einzige, sehr kleine, gestreifte Fläche, anscheinend einem Trapezoëder angehörend. Auch die Verlängerung der Prismenflächen ist bedeutender an den zwei höher liegenden Krystallen.

Quarzbildung wurde beobachtet an dem Körbchen und an den Wänden des Apparates, besonders im Niveau der zwei Prismen. Es waren kurzprismatische Krystalle, welche ein Prisma und an den Enden die Flächen eines Rhomboëders vorherrschend zeigten. Auch sehr dünne, nadelförmige Krystalle, aus einem Prisma und nur einem Rhomboëder bestehend, fanden sich; sie entstanden während des schnellen Erkaltes am Ende des Versuches.

Die erhaltenen Krystallflächen eignen sich nicht zur Messung mit dem Reflexionsgoniometer; nach annähernden Messungen mit dem Contactgoniometer gehören die neuen Rhomboëderflächen den gewöhnlichen Formen {100} und {221} an. An den drei Prismen wurde noch ein weiteres, unbestimmbares Rhomboëder beobachtet.

Die wichtigsten Folgerungen aus allen diesen Tatsachen sind: Schnelle Krystallisation bedingt das Vorherrschen oder die Existenz von nur einem Rhomboëder und eine größere Entwicklung nach der Hauptaxe; die langsame Krystallisation begünstigt dagegen die Entwicklung beider Rhomboëder {100} und {221}.

Natürliche Quarzkrystalle, an welchen die zwei Rhomboëder nahezu gleich entwickelt sind und die Prismenflächen sehr klein auftreten, sollen ihre Entstehung einer langsamen Krystallisation verdanken; die nach der Hauptaxe verlängerten Krystalle, an welchen eines der zwei Rhomboëder {100} und {221} vorherrscht, sollen durch schnellere Krystallisation entstanden sein. Weil diese Folgerung auf einen einzigen Versuch begründet ist, so betrachtet sie der Verf. als provisorisch. Jedenfalls sprechen aber auch Tatsachen dafür. So z. B. zeigen die Quarzkrystalle der Quarzporphyre, welche wegen der langsamen Differentiation des Magmas durch langsame Krystallisation entstanden sind, hexagonales Aussehen und die Prismenflächen sind sehr untergeordnet oder fehlen ganz.

Silberdrähte werden von den Prismen umwachsen; dies zeigt, wie der Quarz in der Natur leicht zahlreiche feste Einschlüsse aufweisen kann. In den neugebildeten Teilen der Prismenflächen des Krystalles aus der Dauphiné hat Verf. auch große Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen beobachtet.

Ref.: F. Zambonini.

**18. A. Roccati (in Turin): Rhodonit von Chiaves und anderen Localitäten in den Lanzotälern (Atti R. Accad. delle Scienze de Torino 1906, 41, 365—372).**

Verf. beschreibt einige neue Vorkommen von Rhodonit aus den Lanzotälern.

In der Umgegend von Chiaves findet sich Rhodonit zusammen mit Braunit an verschiedenen Stellen. Zwischen Caselle und Monte Meina finden sich zwei Gänge in den stark aufgerichteten Gneissen, die zwischen zwei Serpentinlinsen liegen. Braunit- und Rhodonitgänge finden sich auch in der Nähe der Ortschaft Croce di Chiaves, ebenfalls in stark aufgerichteten Gneissen, welche gegen Monte Garne zu in Prasiniten, nach Chiaves zu in Kalkschiefern endigen. Die Gänge, 5—10 cm mächtig, bestehen aus einer Braunitgangart und in der Mitte aus Rhodonit; an anderen Stellen wird der Gang nur von Braunit gebildet und enthält hier und da kleine Rhodonitanhäufungen; selten kommt der Rhodonit allein vor und in diesem Falle ist das Mineral von einer pulverigen, schwarzen Schicht umhüllt, aus verändertem Rhodonit bestehend; mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Chlor. Einige Gänge bestehen vorwiegend aus Braunit, welcher eine graue Masse, eine feinkörnige Mischung von Rhodonit und Quarz mit etwas Calcit einschließt. Der Quarz enthält in diesem Falle zahlreiche Zirkoneinschlüsse.

Der Rhodonit bildet krystallinische blätterige Massen von roter oder rosenroter Farbe. Spec. Gewicht 3,59. Die chemische Analyse ergab:

SiO <sub>2</sub>	43,18
MnO	53,25
FeO	0,67
CaO	1,33
MgO	1,02
	<hr/> 99,45

Der Kalkgehalt rührt zum Teil von mechanisch beigemengtem Calcit her. Der Rhodonit von Chiaves wandelt sich in das oben erwähnte, schwarze Mineral und auch in eine Mischung von Calcit und Rhodonit mit Quarz um.

Der Verf. erwähnt kurz auch Rhodonit von Viù (schon von Fino beschrieben, diese Zeitschr. 7, 622), Ala, Coassola und Balangero. Bei allen diesen Vorkommen ist der Rhodonit von Braunit begleitet und zeigt manchmal Umwandlungerscheinungen.

Ref.: F. Zambonini.

**19. G. Piolti (in Turin): Über der Breunnerit von Avigliana (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 1906, 41, 800—803).**

In einem Serpentinbruche in der Nähe von Avigliana fand Verf. in einer Lithoklase große Rhomboëder eines Minerals, welches bei näherer Untersuchung als Breunnerit erkannt wurde. Der Rhomboëderwinkel (Mittel von fünf Beobachtungen) ist  $107^{\circ} 30' 48''$  (also  $c = 0,808642$ ); die Farbe ist hellbraun mit einem Stich ins Violette; manchmal sind die Krystalle farblos. Die chemische Zusammensetzung ist:

$MgCO_3$	90,47
$FeCO_3$	9,45
$MnCO_3$	Spur
	<hr/> 99,92

Nach der Methode von Chaulnes ist für den ordentlichen Strahl  $n = 1,715$ . Dieser Breunnerit, welcher auch in Kügelchen vorkommt, ist oft von Pyrit und Bergkork begleitet; beide Mineralien findet man auch als Einschlüsse im Breunnerit. Breunnerit soll eine Abscheidung aus Mineralwässern sein, welche stark  $CO_2$ -haltig waren; eine paragenetische Beziehung zwischen dem Breunnerit und dem Serpentin besteht nicht; es handelt sich um einen aus Amphibol stammenden Serpentin.

In demselben Steinbruche, aber an einer anderen Stelle, fand Verf. in den Lithoklasen Dolomitrhomboëder.

Ref.: F. Zambonini.

**20. E. Manasse (in Siena): Beiträge zur Mineralogie Toscanas (Processi verbali della Società Toscana di Scienze Naturali 1906, 15, 20—37).**

Verf. teilt neue Analysen von Mineralien mit, welche in der Mineralogia della Toscana von A. D'Achiardi erwähnt wurden, aber bis jetzt mehr oder weniger unsicher erschienen, ferner Notizen über andere toscanische Mineralien.

Manganit von Vallicella (Insel Elba). Im Turmalingranit von Vallicella, in der Nähe von San Piero in Campo, hat Verf. reichlich Manganit neben Turmalin, Quarz, Adular und anderen Mineralien der Pegmatitgänge gefunden. Es ist eine braune, metallglänzende Substanz mit schwarzem Pulver. Härte = 5, spec. Gewicht 4,27. Im Glasrohre geht Wasser weg. Mit  $HCl$  Chlorentwicklung.

Magnesiumhaltiger Siderit von Bottino. Von diesem Minerale sind zwei Varietäten bekannt: die eine ist hellgelb, die andere braunrot. Beide bilden Krystalle mit den Formen  $\{01\bar{1}2\}$  und  $\{10\bar{1}1\}$ ; Härte = 4, spec. Gewicht 3,74—3,75. A. D'Achiardi (a. a. O. 1, 183) betrachtete die hellgelbe Varietät (auf Grund einer Analyse Stagis) als einen dem Mesitin nahestehenden magnesiumhaltigen Siderit, die andere als typischen Siderit. Verf. fand folgende Zusammensetzung:

	Hellere Varietät:	Dunklere Varietät:	Ber. für $3FeCO_3 + MgCO_3$
$SiO_2$	0,17	—	—
$FeO$	49,36	50,77	49,92
$MgO$	9,48	8,94	9,34
$CO_2$	40,41	40,62	40,74
	<hr/> 99,42	<hr/> 100,33	<hr/> 100,00

Beide Varietäten sind also identisch und gehören nicht zum Mesitin, sondern sind *Mg*-haltiger Siderit mit einer Zusammensetzung von ca.  $3FeCO_3 + MgCO_3$ .

Calcit von der Isola del Giglio. A. D'Achiardi (a. a. O. 1, 185) hatte als Ankerit einige gelbliche Rhomboëder {0112}, welche zusammen mit Quarzkrystallen in den Quarzgängen der genannten Insel vorkommen, beschrieben. Sie bestehen jedoch aus 99%  $CaCO_3$  und nur 1%  $MgCO_3$  und Limonit, so daß es sich um Calcit handelt.

Zoisit von Monte Corchia (Apuanische Alpen). Von A. D'Achiardi (a. a. O. 2, 154) beschrieben. Die chemische Zusammensetzung des mit sehr verdünnter *HCl* vom beigemengten Calcit befreiten Materials ist:

$H_2O$	2,07
$SiO_2$	37,86
$Al_2O_3$	26,88
$Fe_2O_3$	7,90
$CaO$	<hr/> 24,65
	99,36

Ein Teil des Eisens rührt von beigemengtem Limonit her.

Chrysokoll von Campiglia (Alte Grube von Temperino). Verschiedene Varietäten wurden schon von Delesse und Bechi analysiert. Verf. teilt folgende Analysen mit:

I. Dichte smaragdgrüne Varietät; II. himmelblau-grünliche Krusten; III. die sogenannte Seewellevarietät; IV. hell himmelblaues, pulveriges Mineral.

	I.	II.	III.	IV.
$H_2O$	30,90	37,28	30,00	28,85
$SiO_2$	30,84	28,62	37,15	39,42
$CuO$	27,54	20,97	12,24	10,22
$Al_2O_3$	2,36	0,55	15,08	17,31
$ZnO$	5,31	8,10	1,58	1,59
$CaO$	2,26	2,39	3,78	3,22
$MgO$	0,25	0,38	Spur	Spur
$SO_3$	0,40	0,61	0,78	0,63
	<hr/> 99,86	<hr/> 98,90	<hr/> 100,61	<hr/> 101,24

Chloritoid von Strettoia (Apuanische Alpen). Von A. D'Achiardi (a. a. O. 2, 234) auf Grund einer unrichtigen Analyse Stakis zweifelhaft als Staurolith betrachtet. Verf. untersuchte die optischen Eigenschaften des Chloritoids: Pleochroismus  $\alpha$  = blau,  $\beta$  = olivengrün,  $\gamma$  = hellgrün gelb. Die Schlitze (001) liefern die zweiaxige Figur mit ziemlich großem Axenwinkel; Ebene der optischen Axen  $\parallel$  (010). Polysynthetische Verzwillingung ist an den zu (001) nahezu senkrechten Schlitzen zu sehen. Die Krystalle enthalten Einschlüsse. Eine Analyse gab (0,1920 g):

Glühverlust	6,34
$SiO_2$	25,70
$Al_2O_3$	36,95
$FeO$	23,44
$MgO$	6,12
$TiO_2$	0,59
	<hr/> 99,11

Aus Mangel an Material wurde  $Fe_2O_3$  nicht bestimmt.

Ripidolith von Calci und von der Verruca (Monti Pisani). Von A. D'Achiardi (a. a. O. 2, 228) auf Grund einer falschen Analyse Gherardis als Aphrosiderit betrachtet. Verf. fand folgende Zusammensetzung:

	Calci:	Verruca:
$H_2O$	11,93	11,64
$SiO_2$	26,14	24,93
$Al_2O_3$	23,65	21,80
$FeO$	18,38	28,08
$MgO$	19,48	12,82
$Na_2O$	0,56	Spur
	<hr/> 100,14	<hr/> 99,27
Spec. Gewicht	2,95	2,98

Beide Mineralien entsprechen der Formel  $Sp_3Al_7$ . Verf. berechnet folgende specielle Formeln: für das Mineral von Calci  $H_{40}Mg_{15}Fe_8Al_{14}Si_{13}O_{90}$ , für das andere  $H_{40}Mg_{10}Fe_{13}Al_{14}Si_{13}O_{90}$ . Sie gehören daher zum Ripidolith.

Klinochlor von Affaccata (Insel Elba). Von A. D'Achiardi (a. a. O. 2, 129 und 227) als Pennin beschrieben. Aus optischen Gründen und aus der Ähnlichkeit mit dem Klinochlor vom Alatale kam Verf. zur Meinung, daß es sich um Klinochlor handelt. Die Analyse bestätigte diese Ansicht:

$H_2O$	12,86
$SiO_2$	28,95
$Al_2O_3$	21,41
$Fe_2O_3$	3,12
$MgO$	34,07
	<hr/> 100,41

$FeO$  nicht bestimmt. Sehr ähnliche Zusammensetzung besitzt der Klinochlor von Ala nach Marignac.

Wollastonit von Monte Castelli. In den Serpentinien dieser Localität findet man bisweilen weiße, sehr zähe Knoten eines radialfaserigen Minerals mit Seiden- bis Perlmutterglanz. Härte = 4,5 ca., spec. Gewicht 2,74—2,83. Leicht schmelzbar vor dem Lötrohre. Mit Säuren Gallertbildung. Von A. D'Achiardi (a. a. O. 2, 67) als Pektolith betrachtet. Die Analyse des Verfs., welche stark von jener Stagis abweicht, die übrigens, wie A. D'Achiardi bemerkte, nicht mit der Zusammensetzung des Pektoliths übereinstimmt, gab:

$H_2O$	2,98
$SiO_2$	49,95
$Al_2O_3$	0,36
$Fe_2O_3$	0,18
$CaO$	46,55
$MgO$	0,42
$Na_2O, K_2O$	0,72 als $Na_2O$ berechnet
	<hr/> 101,16

Das Mineral ist also Wollastonit, was auch mit den optischen Eigenschaften in Einklang steht.

Thomsonit von Montecatini. Als Pikrothomsonit hatten zuerst Meneghini, dann A. D'Achiardi (a. a. O. 2, 215) ein Mineral beschrieben, welches im veränderten Diabas von Caporciano bei Montecatini vorkommt und von Bechi analysiert wurde. Nach dem Verf. ist das Mineral lamellar, weiß mit seiden- oder fast fettartigem Glanze.  $H. = 5$  ca., spec. Gewicht 2,31. Von  $HCl$  in der Wärme unter Gelatinieren zersetzt. Vor dem Lötrohre schmelzbar. Die krystallographisch-optischen Eigenschaften stimmen vollkommen mit jenen des Thomsonit überein. Spaltbar nach (010) und weniger deutlich nach (001). Die Spaltblättchen sind optisch positiv, zeigen parallele Auslöschung gegen die Längsrichtung; Ebene der optischen Axen  $\parallel$  (001), der Axenwinkel ist groß. Zwei Analysen gaben:

			Mittel:
$H_2O$	43,53	43,65	43,59
$SiO_2$	36,65	37,14	36,90
$Al_2O_3$	31,74	30,98	31,36
$CaO$	44,25	44,72	44,48
$MgO$	0,29	0,37	0,33
$Na_2O$	3,88	3,74	3,81
$K_2O$	0,62	0,68	0,65
	<hr/> 100,96	<hr/> 101,28	<hr/> 101,12

Das Material wurde bei  $80^\circ$  getrocknet.

Auch die chemische Zusammensetzung ist also jene des Thomsonit. Berechnete Formel:  $(Ca, Na_2)Al_2Si_2O_8 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ ;  $CaO : Na_2O = 4 : 1$ .

Natrolith von Montecatini. Zusammen mit dem eben erwähnten Thomsonit kommt manchmal bei Caporciano außer Laumontit auch ein anderer Zeolith vor, welcher von Meneghini auf Grund einer Analyse Bechis als neues Mineral unter dem Namen Sloanit beschrieben wurde. Das Mineral ist weiß, radialfaserig. Härte etwas höher als 5, spec. Gewicht 2,27. Vor dem Lötrohre schwillt und schmilzt es zu einem weißen Email; mit Säuren gelatinierend. Die Analyse ergab (das Material war bei  $80^\circ$  getrocknet):

	Gefunden:	Berechnet für $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$
$H_2O$	9,76	9,44
$SiO_2$	46,49	47,49
$Al_2O_3$	25,47	26,79
$CaO$	1,10	—
$MgO$	Spur	—
$Na_2O$	17,05	16,28
$K_2O$	Spur	—
	<hr/> 99,87	



Der sogenannte Sloanit ist also nur Natrolith. Dieser Natrolith hat aber ein anderes Aussehen als der sogenannte Savit, welcher in dünnen Nadeln und nicht in radialfaserigen Massen vorkommt.

Neues Mineral von Elba. Das 1898 (diese Zeitschr. 34, 304) als Turmalin beschriebene Mineral ist weder Turmalin noch Epidot, wie Roster vor vielen Jahren meinte. Es ist vielmehr wahrscheinlich ein neues Mineral, über welches Verf. weitere Mitteilungen bringen will.

Ref.: F. Zambonini.

**21. P. Aloisi (in Pisa): Albit im Nummulitenkalk von Ortola (Massa)** (Processi verbali Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa 1906, 15, 42—46).

In einem Kalkstücke von Ortola in der Umgebung von Massa, welches als nummulitisch bezeichnet ist, fand Verf. kleine Albitkrystalle, welche selten 1,5 mm nach ihrer größten Richtung erreichen. Der Kalk ist von hellgelblicher Farbe, welche an einigen Stellen mehr oder weniger tief grün wird. Der Albit kommt vorwiegend im gelblichen Teile des Gesteines vor.

Die Albitkryställchen sind manchmal weißlich, häufiger aber enthalten sie, gewöhnlich im centralen Teile des Krystalles, ein grünes Pigment. Alle sind Zwillinge nach dem Gesetze von Roc Tourné, nach {010} tafelförmig und nach  $a$  verlängert. Sie zeigen die Formen {010}, {001},  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{\bar{2}01\}$  und manchmal ist unter dem Mikroskope auch {130} zu sehen. Dieser Albit enthält zahlreiche Quarzeinschlüsse; die Auslöschungsschiefe ist auf {010} + 20° gegen [100]. Die chemische Zusammensetzung ist:

$SiO_2$	72,02
$Al_2O_3$	17,13
$Fe_2O_3, CaO, MgO$	Spur
$Na_2O$	10,18
$K_2O$	0,63
Glühverlust	0,41
	<hr/> 100,37

Daraus berechnet sich 10,71 Albit + 0,43 Orthoklas + 11,07  $SiO_2$ . Der Überschuß an  $SiO_2$  ist den Quarzeinschlüssen zuzuschreiben.

Ref.: F. Zambonini.

**22. E. Manasse (in Siena): Über Zeolithe aus einigen Basaltgesteinen der Colonie Erythraea** (Processi verbali Società Toscana di Scienze Naturali 1906, 15).

Chabasit und Apophyllit von Asmara. Diese Zeolithe stammen aus den Drusen eines zersetzten Basaltes der Umgegend von Asmara. Der Apophyllit ist sehr selten und zeigt sehr kleine, nach {001} tafelförmige Krystalle {001}, {100}, {111}. Die Chabasitkrystalle sind wasserhell und glänzend, erreichen 2—3 mm und bestehen aus dem Rhomboëder {100}; (100): (010) = 85° 11' gem.). Fast alle sind Zwillinge mit der Zwillingsebene (111). Die Spaltungsblättchen nach {100} zerfallen zwischen gekreuzten Nicols in zwei Teile, deren Auslöschungsschiefen 7°—9° mit der Grenzlinie bilden.  $H. = 4$  ca., spec. Gewicht 2,18.

Chemische Zusammensetzung unter I; die Formel  $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$  erfordert die unter II. stehenden Zahlen.

	I.	II.
$H_2O$	22,13	21,28
$SiO_2$	48,35	47,56
$Al_2O_3$	19,47	20,12
$CaO$	8,77	11,04
$MgO$	0,20	—
$Na_2O$	1,05	—
$K_2O$	Spur	—
	99,97	100,00

Wasserverlust: Im Exsiccator über $H_2SO_4$ (nach 9 Tagen erreicht man constantes Gewicht)	4,58 %
bei 90°	3,90
150	7,44
215	14,05
245	15,43
295	16,35
360	18,85
beim Glühen	21,89

Wenn die Erhitzungstemperatur nicht 295° überschritten hat, wird das abgegebene Wasser rasch wieder aufgenommen. Bei höherer Temperatur wird nicht mehr das ganze verlorene Wasser wieder absorbiert; das geglühte Mineral nimmt kein Wasser wieder auf.

Thomsonit von Sciket. Verf. bestätigt die Angaben A. D'Achiardis (diese Zeitschr. 40, 92).

Chabasit von Sciket. Kommt zusammen mit dem vorigen Minerale vor. Er ist selten und zeigt kleine, unregelmäßig verwachsene Krystalle.  $H. = 4$  ca., spec. Gewicht 2,15. Chemische Zusammensetzung:

$H_2O$	22,80
$SiO_2$	46,69
$Al_2O_3$	20,27
$CaO$	9,72
$Na_2O$	0,96
$K_2O$	Spur
	100,44

Die Wasserabgabe im Exsiccator und bei verschiedenen Temperaturen ist ähnlich wie beim Chabasit von Asmara. Auch die Wiederaufnahme des entwichenen Wassers ist ähnlich; nur ist die Absorptionsgeschwindigkeit geringer und die Mengen des nicht mehr absorbierbaren Wassers größer.

Apophyllit von Sciket. Verf. beschreibt bessere Krystalle als D'Achiardi (diese Zeitschr. 40, 92). Beobachtete Combinationen: {100} {001}; {100} {111}; {100} {001} {111}. Der gewöhnliche Typus ist würfelförmlich, wie D'Achiardi angab; es gibt aber auch bipyramidale und nach {001} tafelförmige Krystalle. Ein nicht meßbarer Zwilling zweier würfelförmlicher Individuen {100} {001} {111} scheint als Zwillingssaxe die Normale zu {111} zu haben, wie die grönländischen Krystalle, welche Schrauf untersuchte. Die Analyse (auf Fluor wurde wegen Mangel an Material nicht geprüft) ergab:

$H_2O$	16,48
$Si_2O$	52,84
$Al_2O_3$	Spur
$CaO$	24,46
$K_2O$	5,42
$Na_2O$	Spur
	<hr/> 99,20

was zur Formel  $H_7KCa_4(SiO_3)_8 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  führt.

Wasserverlust: Im Exsiccator über $H_2SO_4$ (nach 3 Tagen ist das Gleichgewicht erreicht)	0,10 %
bei 90°	0,48
150	0,63
215	6,52
295	11,10
360	15,42
beim Glühen	16,48

Die Wiederaufnahme des Wassers findet sehr langsam statt und scheint, selbst wenn das Mineral auf relativ niedrige Temperatur erhitzt wurde, sehr unvollständig zu sein. Das geglühte Mineral nimmt kein Wasser wieder auf.

Ref.: F. Zambonini.

**23. E. Manasse (in Siena): Tetraëdrit vom Frigido (Varietät Frigidit) und begleitende Mineralien** (Atti della Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa 1906, 22, 81—93).

Die Frigido-Grube besteht aus verschiedenen Gallerien auf der rechten und linken Seite des Tales des Baches Frigido. Das Gestein setzt sich vorwiegend aus Quarz und Glimmer zusammen und ist von braunroten Siderit-äderchen durchzogen. Unter dem Mikroskope bemerkt man Siderit, Calcit, Turmalin, sehr selten Apatit und, als Umwandlungsproducte des Glimmers, Magnetit, Ilmenit, Hämatit, Limonit und Rutil. Das Gestein, ein turmalinführender Glimmerschiefer, von Zaccagna als permisch betrachtet, enthält Gänge von Quarz und Siderit, welche Erze führen (sehr reichlich Kupferkies, meist derb, sehr selten in tetraëdrischen Krystallen, Magnetkies, Tetraëdrit, Pyrit in dichten Massen und kleinen Krystallen {100} {111}, Markasit (bis jetzt noch nicht von Frigido beschrieben), selten in kugeligen Massen vorkommend, Bleiglanz, Zinkblende (nach Verf. eisenhaltige, sehr seltene, kleine unvollkommene, fast schwarze Kryställchen), Meneghinit in seltenen, nadelförmigen, an den Enden abgebrochenen Krystallen, isoliert oder zu krummen Büscheln vereinigt). Die Gänge liefern auch Krystalle von Quarz (in verzerrten, manchmal tafelförmig ausgebildeten Krystallen {10 $\bar{1}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 1}, {01 $\bar{1}$ 1}) und Siderit. Verf. beschreibt eingehend Tetraëdrit und Siderit.

Tetraëdrit. Von Bechi unter dem Namen Coppit beschrieben, dann von A. D'Achiardi als eine nickelhaltige Tetraëdritvarietät betrachtet und Frigidit benannt. Der Coppit ist nach Bechi nickelfrei. Verf. bestätigt die von D'Achiardi und Funaro veröffentlichte Beschreibung und beschreibt als neu zwei Krystalle mit tetraëdrischem Habitus, welche die Formen {111}, {100} und {110} zeigen. Der Verf. kann die Anwesenheit von kleinen {211}-Flächen nicht ausschließen. Die Flächen von {111} weisen dreieckige Figuren auf, aus drei Streifungssystemen parallel den Kanten der Flächen gebildet; {100}

ist parallel der Combinationskante mit  $\chi\{111\}$  gestreift.  $\{110\}$  ist gekrümmt, aber nicht gestreift.

Drei Analysen, deren Gang ausführlich erörtert wird, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
<i>Pb</i>	Spur	Spur	0,26
<i>Cu</i>	37,42	37,54	30,04
<i>Sn</i>	—	Spur	Spur
<i>Fe</i>	6,60	6,04	9,83
<i>Zn</i>	1,72	1,98	0,59
<i>Ni</i>	0,23	0,14	3,46
<i>Sb</i>	29,28	29,54	28,82
<i>As</i>	Spur	Spur	1,50
<i>S</i>	25,70	25,48	24,48
	100,95	100,69	98,98

Aus I. und II. berechnet Verf. unter Zugrundelegung der Ansichten von Spencer und Prior die Formel  $3Cu_2S.Sb_2S_3 + \frac{1}{4}(6RS.Sb_2S_3)$ , aus III.  $3Cu_2S.Sb_2S_3 + \frac{1}{2}(6RS.R_2S_3)$ . Es ist also, wie schon A. D'Achiardi erwähnte, der Frigidit ein nickelhaltiger Tetraëdrit; der Nickelgehalt wechselt innerhalb weiter Grenzen.

Siderit. Einige kleine, bald hellgelbe, bald braunrote Kryställchen dieses Minerals zeigen gewöhnlich nur  $\{10\bar{1}1\}$ , manchmal auch  $\{0001\}$  oder das Prisma  $\{11\bar{2}0\}$ , beide nur untergeordnet. Nicht selten sind linsenförmige Krystalle. Die hellgelbe Varietät hat die Zusammensetzung  $FeCO_3 : MgCO_3 = 2 : 1$ , die braunrote steht dem Siderit näher ( $FeCO_3 : MgCO_3 = 5 : 1$ ), wie es aus folgenden Analysen hervorgeht.

	Hellgelbe Varietät:	Braunrote Varietät:
<i>FeO</i>	46,30	55,09
<i>MgO</i>	12,18	5,94
<i>CO<sub>2</sub></i>	41,55	39,70
<i>CaO</i>	—	Spur
	100,03	100,73
Spec. Gewicht	3,52	3,71

Härte 4 ca. für beide Varietäten.

Die Analyse von Magnetkies nach Funaro stimmt gut zur Formel  $Fe_{11}S_{12}$ , wenn man die Unreinheiten vernachlässigt und auf 100 umrechnet.

Ref.: F. Zambonini.

**24. G. D'Achiardi (in Pisa): Die Mineralien aus dem Marmor von Carrara (dritter Teil). Epidot-Glimmer-Amphibol-Albit-Skapolith** (Atti della Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa 1906, 22, 94—105).

**Derselbe: Nachträge zu dem 1. und 2. Teile** (Processi verbali 1906, 15, 46—48).

Fortsetzung von Arbeiten, welche in dieser Zeitschr. 43, 492 referiert wurden.

In vorliegender Schrift bespricht Verf. die Silicate aus dem Marmor von Carrara, welche mit Ausnahme von Albit sehr selten sind.

**Epidot.** Diesem Mineral wird ein einziges sehr hellgrünliches Kryställchen von 1 mm Länge und 0,12 mm Dicke zugerechnet, welches an einem weißen Marmorstücke von Lorano basso zusammen mit Quarz, Calcit und Dolomit gefunden wurde. Die Flächen gestatten keine genauen Messungen; seine Formen sollen sein:  $\{101\}$  vorherrschend in der Zone  $[(100):(001)]$ ,  $\{\bar{1}11\}$  groß und  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$  sehr klein. Die gemessenen Winkel stimmen ziemlich gut mit den berechneten überein:

$$\begin{array}{lcl} (\bar{1}01):(\bar{1}11) & = & 54^{\circ}25' \text{ gem., } 54^{\circ}41' \text{ ber.} \\ (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) & 109 \text{ } 18 & - \text{ } 109 \text{ } 31 \text{ } - \end{array}$$

**Glimmer.** Vorwiegend im weißen Marmor von Canal Bianco und zum Teil auch von Polvaccio finden sich Mineralien von mehr oder weniger ausgeprägtem glimmer- und chloritartigem Aussehen. Sie bilden sehr dünne Adern, Schichten oder Flecken. Der Verf. teilt folgende Analysen mit:

I. Glimmerartiges, gelblich silberweißes Mineral aus dem Steinbruche von Polvaccio (früher als Sericit bezeichnet). Die Alkalien wurden aus der Differenz bestimmt.

II. Grünliches, früher als Chlorit betrachtetes Mineral aus dem Steinbruche von Canal Bianco.

III. Graulichgrünes Mineral vom Polvaccio, als Talk bezeichnet. Das untersuchte Mineral enthielt etwas Calciumcarbonat.

	I.	II.	III.
$H_2O$ bei $100^{\circ}$ }	2,15	4,77	0,18
Glühverlust }			9,49
$SiO_2$	55,53	45,78	43,40
$Al_2O_3$	23,66	29,30	23,21
$Fe_2O_3$	3,09	—	5,35
$CaO$	0,09	5,01	7,24
$MgO$	3,67	4,41	1,93
$K_2O$ }	(11,81)	9,05	7,71
$Na_2O$ }		1,66	1,04
	100,00	99,98	99,55

Hiernach sollen mehr oder weniger umgewandelte Glimmer vom Muscovit-typus vorliegen.

**Amphibole?** Auf Mineralien der Amphibolgruppe deutete Giampaoli hin; ein als Tremolit bezeichnetes Mineral der Sammlung Zaccagna wurde als Baryt bestimmt. (Siehe Nachtrag.)

**Albit.** Verf. hat zahlreiche Krystalle untersucht und folgende Formen beobachtet:  $\{010\}$ ,  $\{130\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\{1\bar{3}0\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{\bar{2}01\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{150\}$ . Die drei letzteren sind nicht sichergestellt;  $\{\bar{2}01\}$  wurde nur ausnahmsweise gefunden. Die Krystalle sitzen oft auf dem Gesteine in der Weise, daß die Flächen der Zone  $[001]$  nahezu vertical sind; doch sind Krystalle auch anders angewachsen; selten ist die Anwachsfläche  $\{010\}$ . Es werden drei Typen unterschieden: nach  $\{010\}$  tafelförmige und nach  $c$  verlängerte Krystalle; dann nach  $\{010\}$  tafelförmige und nach  $a$  ausgedehnte Krystalle. Den dritten, weniger wichtigen, Typus bilden keilförmige Krystalle. Die keilförmige Ausbildung ist bedingt durch die verschiedene Entwicklung des vorderen und des hinteren Endes der Krystalle. Die Flächen der Zone  $[001]$  sind immer

parallel der Zonenaxe gestreift;  $\{001\}$  und  $\{\bar{1}01\}$  immer undulös und geknickt; die Flächen sind übrigens alle für genaue Messungen ungeeignet. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet. Die Krystalle sind Zwillinge nach dem gewöhnlichen Albitgesetze und bestehen meist aus zwei Individuen, manchmal auch aus vier. Auch Doppelzwillinge nach dem Albit- und dem Karlsbader Gesetze fanden sich. Auch zahlreiche parallele Verwachsungen nach  $\{mn0\}$ -Flächen beobachtet man, ebenso parallele Fortwachsungen durch zwei oder mehr auf einander liegende Krystalle, welche so eine Krystallsäule in verticaler Stellung bilden. Diese Fortwachsungen sind auf einer Seite wie eine Säge zackig, auf der anderen Seite ist die Verwachsung der Individuen vollkommen.

Eine Analyse des Albit aus den Bardiglioproben lieferte folgende Resultate:

$H_2O$ bei $110^\circ$	0,12
Glühverlust	0,20
$SiO_2$	67,69
$Al_2O_3$	19,96
$CaO$	0,56
$MgO$	Spur
$K_2O$	0,40
$Na_2O$	11,30
	<hr/> 100,23

Dieser Albit enthält also 2,37% Orthoklas, 2,79% Anorthit und 95,92% Albit (unter Zugrundelegung der für  $K_2O$ , resp.  $CaO$ , resp.  $Na_2O$  gefundenen Werte).

Albit findet sich ziemlich häufig im carrarischen Marmor (hell weißer Marmor von Piastra, Lorano, Fossa degli Angeli, sogenannter Bardiglio von Nartana, Para usw.).

Skapolith?. Wahrscheinlich als zum Couzeranit gehörend beschrieb Giampaoli ein Mineral, welches er unter dem Mikroskope im sogenannten Paonazetto von Boccanaglia beobachtete.

Im Anhang zu dem 1. und 2. Teile beschreibt Verf. einen Calcitzwilling nach  $\{110\}$ , welcher die Formen  $\{100\}$  und  $\{20\bar{1}\}$  zeigt und mit der Axe der Zone  $\{(\bar{2}01):(100)\}$  aufgewachsen ist. Nach dieser Richtung ist der Krystall auch verlängert und zeigt pseudorhombisches Aussehen.

Es wird auch der nadelig-faserige, weißliche, stark glänzende Baryt von Fossa degli Angeli, Poggio Domizio und einer nicht genau bekannten Localität beschrieben, welcher unsicher als Tremolith bezeichnet worden war. Die Kryställchen sind nach  $\{001\}$  tafelförmig, nach  $b$  verlängert und an den Enden dieser Axe von Flächen von  $\{110\}$  begrenzt ( $\{110\}:(\bar{1}\bar{1}0) = 78^\circ$  gemessen,  $78^\circ 22\frac{1}{2}'$  berechnet). Seitlich treten auch kleine  $\{h0l\}$ -Flächen auf. Die optischen und chemischen Eigenschaften stimmen mit jenen des Baryts überein. Baryt war bis jetzt in den Marmordrusen noch nicht beobachtet worden.

Ref.: F. Zambonini.

**25. G. D'Achiardi (in Pisa): Zeolithe aus dem Gange della Speranza in der Nähe von San Piero in Campo (Insel Elba) (Atti della Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa 1906, 22, 150—165).**

Unter den turmalinführenden Gängen von San Piero in Campo ist jener der Speranza einer der bekanntesten, weil der Pollucit auf ihm zuerst beobachtet

wurde. Dieser Gang ist derselbe, welchen Grattarola 1876 als Bruch Pisani erwähnte.

Verf. bestimmte eine pulverige Stilbitvarietät, Ptilolith und einen wahrscheinlich neuen Zeolith, über welchen er schon einige Notizen veröffentlichte (diese Zeitschr. 48, 491). Es wird gewöhnlich angenommen, daß die Zeolithe ebenso wie Castor und Pollux secundären Ursprunges und von gleichzeitiger Bildung sind. Verf. ist mit dieser Ansicht nicht einverstanden und glaubt, daß Castor und Pollux das Alter der anderen Drusenminerale der turmalinführenden Gänge der Insel Elba haben, während die Zeolithe wirklich secundär und auch auf Kosten des Castors entstanden sind.

Pulveriger Stilbit. Dieses Mineral bildet ein weißes Pulver, welches die Pegmatitgranitstücke des Ganges der Speranza überzieht und leicht zu isolieren ist. In diese Substanz sind die Castorkrystalle eingebettet. Unter dem Mikroskope zeigt das Mineral dieselben Eigenschaften, welche Manasse (diese Zeitschr. 85, 512) an den Elbaner Stilbitkrystallen beobachtete. Das Pulver hat perlmutter- oder fast talkartigen Glanz; die Härte ist ein wenig höher als 3. Spectroskopisch wurde Lithium nachgewiesen. Die Analyse ergab:

$H_2O$	17,10	
$SiO_2$	56,15	
$Al_2O_3$	17,45	
$CaO$	6,87	
$K_2O$	0,31	
$Na_2O$	0,72	
$Li_2O$	nachgewiesen	
	98,60	

Der Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen ist

bei 100°—140°	2,63	—
130°—140°	0,84	3,47
160°—170°	3,25	6,72
200°—210°	3,30	10,02
250°—260°	2,69	12,71
350°—360°	1,32	14,03
beim Glühen	3,07	17,10

Die gefundenen Werte stimmen ganz gut mit jenen, welche Manasse am Stilbit der Fonte del Prete erhielt. Nach Verf. ist dieser pulverige Stilbit identisch mit dem Hydrocastorit Grattarolas. Das Aussehen, die Eigenschaften des Pulvers usw. sind in beiden Fällen dieselben; aus den optischen Untersuchungen Grattarolas geht hervor, daß das von ihm studierte Material aus zwei Mineralien d. h. Stilbit und Ptilolith (»Prismen, welche das Licht nicht polarisieren«) besteht; dem entsprechend weichen die Analysenresultate von Grattarola und Sansoni von jenen D'Achiardis ab.

Ptilolith. Nur an einigen Proben wurde ein seidenglänzendes Mineral beobachtet, welches gewöhnlich kleine radiaifaserige Verwachsungen oder seltener einen feinen Filz bildet. Die Nadelchen des Minerals erscheinen unter dem Mikroskope fast immer an den Enden abgebrochen; nur ausnahmsweise wurde an einem Ende eine zur Längsrichtung senkrechte oder zwei dazu gleiche Flächen beobachtet. Der letztere Krystall ging verloren, und der Winkel konnte nicht

gemessen werden. Die Prismenflächen sind immer gestreift. Charakteristisch ist, daß die meisten Nadelchen bei gekreuzten Nicols keine Doppelbrechung zeigen; nur die dickeren zeigen sehr schwache graue Interferenzfarben; Auslöschung gegen die Längsrichtung, welche negativ ist, parallel. Die Interferenzfigur ist deutlich zweiaxig. Durch Vergleiche mit Flüssigkeiten von bekanntem Brechungsindex ergab sich:  $\alpha < 1,480$ ;  $1,485 > \gamma' > 1,480$ . Die Analyse gab:

$H_2O$ bei $110^\circ$	4,11
- $350^\circ$	7,37
beim Glühen	2,74
$SiO_2$	65,21
$Al_2O_3$	11,20
$CaO$	3,77
$MgO$	Spur
Alkalien	6,07
	<hr/> 100,47

Angesichts der kleinen Substanzmenge wurden die Alkalienmetalle nicht getrennt, Natrium ist vorwiegend; spectroscopisch wurden auch *K*, *Li*, *Cs* nachgewiesen.

Das Mineral stimmt nach seinen morphologischen und optischen Eigenschaften mit dem Ptilolith gut überein; die chemische Zusammensetzung entspricht nicht genau weder jener des Ptiloliths, noch jener des Mordenits. Verf. betrachtet das untersuchte Mineral als einen natriumreichen Ptilolith und nimmt die allgemeine Formel an, welche Clarke für Mordenit und Ptilolith berechnete. Diese Formel enthält dasselbe saure Radical [ $Si_2O_6$ ] des Castor, aus welchem wahrscheinlich das untersuchte Mineral entstanden ist. Der Verf. glaubt, daß die Hypothese, daß ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Zeolithe und der Mineralien, aus welchen sie entstanden, durch die Tatsache gestützt wird, daß die Zeolithe, welche sich aus der Umwandlung der Feldspäte bildeten, fast immer das saure Radical [ $Si_2O_6$ ] enthalten.

Der Ptilolith ist bis jetzt in Italien nicht beobachtet worden und es ist auch das erste Mal, daß dieses Mineral in granitischen Gesteinen getroffen wurde. Der Elbaner Ptilolith ist auch der erste Zeolith, in welchem Cäsium nachgewiesen wurde.

Der Pseudonatrolith Grattarolas hat dasselbe Aussehen wie der Ptilolith; die Analyse Grattarolas weicht aber bedeutend von jener des Ptiloliths ab und stimmt gut mit jener Manasses für den kugeligen Stilbit von Fonte del Prete überein. Es bleibt daher unsicher, ob der Pseudonatrolith zum Ptilolith (nach Dana) oder zum Stilbit zu rechnen ist.

Mimetischer Zeolith. Verf. ergänzt seine frühere Beschreibung (diese Zeitschr. 43, 491). Die Dünnschliffe senkrecht zur Axe der achtseitigen Prismen zeigen deutlich mimetische Structur mit Felderteilung in acht Sektoren. Schnitte nach einer anscheinenden Prismenfläche löschen parallel den Kanten aus;  $\alpha$  ist die Verticalrichtung. Durch Vergleich mit Flüssigkeiten von bekanntem Brechungsindex ergab sich  $\alpha' \cong 1,495$ ;  $\gamma' > 1,495$ , d. h. Werte, welche mit jenen des Heulandit ziemlich gut übereinstimmen. Das Mineral enthält außer *Na* und *K* auch *Li* und *Cs*. Eine neue, unvollständige Analyse lieferte Zahlen, welche mit den schon veröffentlichten befriedigend übereinstimmen.



$H_2O$	14,52
$SiO_2$	62,01
$Al_2O_3$	11,35
$CaO, SrO$	6,80

Als definitive Formel schlägt Verf.  $(Na_2, K_2, Li_2, Cs_2, Ca)_3 Al_4 (Si_2O_5)_9 \cdot 14H_2O$  vor; es besteht also dieselbe Analogie mit dem Castor, d. h. dem ursprünglichen Minerale, wie es bei dem Ptilolith betont wurde.

Dieser Zeolith scheint ein neues Mineral zu sein; Verf. schlägt den Namen Dachiardit zu Ehren seines Vaters, des bekannten Mineralogen vor, und nennt das Mineral provisorisch »mimetischer Zeolith«, bis zur endgültigen Sicherstellung der Selbständigkeit des Minerals.

Ref.: F. Zambonini.

**26. G. Panebianco** (in Padua): **Beschreibung einiger sardinischer Phosgenite** (Rivista di mineral. e cristall. ital. 1907, 33, 3—4).

Kurze Beschreibung einiger neuerdings vom mineralogischen Institute der Universität Padua erworbener Phosgenitstücke von Monteponi. Die Krystalle, welche nichts Neues ergaben, zeigten nur die gewöhnlichen Formen: {100}, {110}, {210}, {310}, {001}, {111}, {201}, {211}.

Ref.: F. Zambonini.

**27. N. Tarugi und A. Calamaj** (in Pisa): **Über das Blei-Silbererz von Rosseto (Insel Elba)** (Gazzetta chim. ital. 1906, 36, I, 366—369).

Die Verff. geben eine vollständige Analyse des neuerdings gefundenen Erzes von Rosseto (siehe diese Zeitschr. 42, 90). Tausend Gewichtsteile des Minerals enthalten:

Blei	775,000
$SiO_2$	66,600
S	106,000
$CO_3$	29,151 (berechnet)
$Fe_2O_3$	10,200
Ag	1,210
Cu	5,889
$H_2O$	0,479
$CaO, MgO, Al_2O_3$ ,	
Kohlige Subst. u. Verlust	5,480
	<hr/> 1000,000

Das Erz besteht also aus Bleisulfid und -Carbonat, Silbersulfid, Kupfersulfid, Quarz, Eisenoxyd, Wasser usw.

Ref.: F. Zambonini.

**28. G. D'Achardi** (in Pisa): **Die Turmalinbrüche der Insel Elba** (Rassegna Mineraria e della Industria Chimica 1906).

Verf. macht auf zahlreiche Ungenauigkeiten aufmerksam, welche in einer Arbeit von De Launay (La Nature, Paris, 9. Juni 1906) über die Turmalinbrüche der Insel Elba enthalten sind. Einzelheiten sind im Original nachzusehen.

Ref.: F. Zambonini.

# Autorenregister.

	Seite
G. D'Achiardi, die Mineralien aus dem Marmor von Carrara 3. T. Epidot-Glimmer-Amphibol-Albit-Skapolith. . . . .	662
— Nachträge zum 1. und 2. Teil . . . . .	662
— Zeolithe aus dem Gange della Speranza in der Nähe von San Piero in Campo (Insel Elba) . . . . .	664
— die Turmalinbrüche der Insel Elba . . . . .	667
E. T. Allen und W. P. White, über Wollastonit und Pseudowollastonit, polymorphe Formen von Calciummetasilicat. . . . .	534
— F. E. Wright und J. K. Clement, Mineralien von der Zusammensetzung $MgSi_2O_3$ ; ein Fall von Tetramorphie. . . . .	537
P. Aloisi, Albit im Nummulitenkalk von Ortola (Massa) . . . . .	659
W. W. Arschinoff, Krystallform des Athylesters der Bornylxanthogensäure $C_{10}H_{17}OCS_2C_2H_5$ . . . . .	95
E. Artini, krystallographische Untersuchung des Benzylamids der Benzylaminbuttersäure (in G. Sani, Einwirkung des Benzylamins auf Athyl- $\alpha$ -crotonat) . . . . .	629
Th. V. Barker, krystallographische Untersuchung der Dinitrobenzole und Nitrophenole. Mit 8 Textfiguren . . . . .	454
H. L. Barviř, zur Frage nach der Entstehung der Graphitlagerstätten bei Schwarzbach in Südböhmen. . . . .	83
F. Bascom und V. Goldschmidt, Anhydritzwilling von Aussee. Mit 2 Textfiguren . . . . .	65
L. Bauer, das Goldvorkommen von Tangkogae in Korea . . . . .	287
O. Bauer, Krystallform von Baryumhydroxyd-Trihydrat $Ba(HO_2, 3H_2O)$ . . . . .	347
B. Baumgärtel, blaue Kainitkrystalle vom Kalisalzwerk Asse bei Wolfenbüttel — Beitrag zur Kenntnis der Kieslagerstätten zwischen Klingental und Graslitz im westlichen Erzgebirge. . . . .	279
H. Baumhauer, über die Doppelbrechung und Dispersion bei einigen Platindoppelcyanüren . . . . .	23
— die Mineralien des Binnentales . . . . .	298
— und C. O. Trechmann, neuere Beobachtungen am Baryt des Binnentales. Hierzu Tafel XII . . . . .	609
R. Beck, über einige Kieslagerstätten im sächsischen Erzgebirge . . . . .	284
F. Becke, Messung des Winkels der optischen Axen aus der Hyperbelkrümmung . . . . .	96
J. Beckenkamp, über die Monoxyde und Monosulfide der Elemente der zweiten Gruppe und über einige Oxyde und Sulfide von Elementen anderer Gruppen des periodischen Systems. Mit 44 Textfiguren . . . . .	239
— über die Pyroelektricität anscheinend centrisch-symmetrischer Krystalle und über die Krystallisation der Alaune und des Topases. Mit 6 Textfiguren . . . . .	855
— über das »physikalische Molekül« der verschiedenen Krystallsysteme und deren Anomalien. Mit 5 Textfiguren . . . . .	576
F. Berwerth, über Nephrit und Jadeit . . . . .	408
— künstlicher Metabolit . . . . .	409
Biernacki, über einen Halbschattenanalysator . . . . .	472

	Seite
M. Blondel, Krystallform der Sesquioxypyplatinschwefelsäure und des sesquioxypyplatinschwefelsauren Natriums . . . . .	523
H. Böckh, über den Fichtelit als das erste monoklin hemimorphe Mineral . . .	70
— und K. Emszt, über ein neues, wasserhaltiges, normales Ferrisulfat, den Jánosit . . . . .	74
— und K. Emszt, über Unterschiede zwischen Jánosit und Copiapit. Antwort auf den Artikel Dr. E. Weinschenks: Über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit . . . . .	76
— und K. Emszt, Antwort auf den Artikel Dr. E. Weinschenks: »Nochmals Copiapit und Jánosit« . . . . .	77
G. Boeris, krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen . . . .	647
E. Böker und P. Kaemmerer, krystallographische Bestimmungen an den eine neue Art von optischer Isomerie darbietenden Modificationen des Benzoylmethylhexanonoxims . . . . .	302
F. Braun, einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen . . . . .	474
— optische Doppelbrechung in isotropen geschichteten Medien . . . . .	478
R. Brauns, Zirkon aus Tasmanien . . . . .	280
— Sapphir aus Australien. Ungewöhnlich großer Krystall von Sapphir und Rubin . . . . .	284
— ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen Schwefels . . . . .	284
— über Neubildung von Schwefelkies . . . . .	284
R. Brunnée, Polarisationsmikroskop-Polymeter . . . . .	284
K. Busz, Krystallform des Lepranthins . . . . .	528
A. Calamai, siehe N. Tarugi.	
W. Campbell und C. W. Knight, eine mikroskopische Untersuchung über die Kobalt-, Nickel-, Arsen- und Silberlagerstätten von Temiskaming . . .	538
— und C. W. Knight, mikroskopische Untersuchung nickelhaltiger Pyrrhotine . . . . .	542
R. Canaval, das Kiesvorkommen am Laitenkofel ob Rangersdorf im Mülltale .	298
G. Cartaud, siehe F. Osmond.	
F. E. Clotten, die Zinn- und Wolfram-Vorkommen von Nord-Queensland . . .	99
J. K. Clement, siehe E. T. Allen.	
L. Colomba, über den Scheelit von Traversella . . . . .	622
— Baryt von Brosso und Traversella . . . . .	634
— krystallographische Beobachtungen an einigen Mineralien von Brosso und Traversella . . . . .	636
F. Cornu, über den Zeophyllit von Radzein im böhmischen Mittelgebirge . . .	99
— Contractionsfiguren und Contractionsrisse beim Behandeln von Zeolithen mit Säuren . . . . .	402
— über ein neues Contactmineral »Hibschit« . . . . .	404
— zur Kenntnis des Schlaggenwalder Mineralvorkommens . . . . .	405
— Versuche über die saure und alkalische Reaction von Mineralien, insbesondere der Silicate . . . . .	408
— und A. Himmelbauer, mineralogische Notizen . . . . .	299
A. L. Day, E. S. Shepherd und F. E. Wright, die Kalksilicatreihe der Mineralien	536
C. Doelter, die Silicatschmelzen. Dritte Mitteilung . . . . .	444
J. Elster und H. Geitel, Versuche über die Schirmwirkung des Steinsalzes gegen die allgemein auf der Erde verbreitete Becquerelstrahlung . . .	483
K. Emszt, Bericht über die Tätigkeit des agrogeologisch-chemischen Laboratoriums der königl. ungar. geologischen Anstalt im Jahre 1904 . . . . .	78
— siehe H. Böckh.	
E. Erlenmeyer und F. Stoop, Krystallform des Serins . . . . .	529
A. S. Eveland, eine vorläufige Recognoscierung des Mancayan-Suyoc-Mineralgebietes, Lepanto, Philippinen . . . . .	539
C. van Eyk, über Gleichgewichte in den Systemen $TiNO_3-KNO_3$ , $TiNO_3-AgNO_3$ und $TiNO_3-NaNO_3$ . . . . .	207
O. C. Farrington, Zoisit vom unteren Californien . . . . .	539
— Krystallform von bis-Acetolmethylalkoholat . . . . .	528
E. v. Fedorow, die Krystallisation einer geschmolzenen, beim Schmelzen sich teilweise zerlegenden Substanz . . . . .	88

	Seite
E. v. Fedorow, die Wichtigkeit der Anwendung des stereographischen Lineals	89
— Versuch der künstlichen Epidotisierung des Granats	94
— die krystallinischen Umwandlungen und das Wachsen in einem festen Mittel	92
A. A. Ferro, Beiträge zur Kenntnis des Contactmetamorphismus im oberen Zebritale	654
O. Fischer, über einige Intrusivgesteine der Schieferzone am Nordrande des centralen Granites aus der Umgebung der Sustenhörner (mittleres Aarmassiv)	97
A. Fock, krystallographische Untersuchung von Doppelsalzen	526
J. Friedel, experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung	478
W. Friz, die nutzbaren Lagerstätten im Gebiete der mittleren sibirischen Eisenbahnlinie	287
— über ein Asbestvorkommen im Kaukasus	290
H. Geitel, siehe J. Elster.	
H. Gerhart, über die Veränderungen der Krystalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgenossen	406
V. Goldschmidt, Quarzzwilling nach $r = 40$	400
— über die Zwillingsgesetze des Quarzes	400
— Berechnung der Positionswinkel $\varphi$ für veränderte Aufstellung	401
— und B. Mauritz, über Kalomel. Hierzu Taf. VII und VIII	393
— über Quarz. Hierzu Taf. IX	407
— siehe F. Bascom.	
V. Moritz Goldschmidt, Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen. Hierzu Taf. X und 4 Textfigur	545
B. Goßner, krystallographische Untersuchung einiger Doppelfluoride	345
— Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie	447
H. V. Graber, eine Bleidose für die mikrochemische Silicatanalyse	278
R. P. D. Graham, Notiz über zwei interessante Pseudomorphosen in der Sammlung der Mc. Gill-Universität	535
L. C. Graton, Überblick über einige Gold- und Zinnerzlager der südlichen Apalachen	540
W. P. Headen, einige phosphoreszierende Calcite vom Fort Collins, Color., und von Joplin, Mo.	533
F. H. Heath, siehe S. L. Penfield.	
T. Hewett, ein neues Vorkommen von Vanadin	542
L. Hezner, über einige in schweizerischen Pfahlbauten gefundene Steinwerkzeuge	274
J. E. Hilsch, geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges Blatt XI (Kostenblatt—Milleschau)	403
H. Hilton, über C. Violas Ableitung des Grundgesetzes der Krystalle	494
A. Himmelbauer, siehe F. Cornu.	
F. Himstedt und G. Meyer, Spectralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromidkrystallen	482
C. Hlawatsch, der Raspit von Sumidouro, Minas Geraës (Brasilien)	279
J. H. van't Hoff, zur Bildung der oceanischen Salzablagerungen	347
— Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen	519
R. Hollmann, über die Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle II	206
K. S. Howard, der Estacado-Aërolith	536
O. Hugo, krystallographische Vergleichung verschiedener Metallrhodanide mit den entsprechenden Metallhaloiden der organischen Basen Chinolin und Pyridin	804
W. A. Humphrey, über einige Erzlagerstätten in der Umgebung der Stangalpe	296
E. Hussak, über Atopit aus den Manganerzgruben von Miguel Burnier, Minas Geraës, Brasilien	277
K. Hüttner, über die in Mineralien gelösten Gase	344
— und G. Tammann, über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze	344
W. Isküll, über den Rhodisit vom Flusse Asskys (Bergbezirk Minussinsk in Sibirien). Beiträge zur Kenntnis seiner chemischen Constitution und Verwitterung	370

	Seite
L. L. Iwanoff, ein wasserhaltiges Calciumcarbonat aus der Umgebung von Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin) . . . . .	87
F. M. Jaeger, über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einflusse der Lichtstrahlung . . . . .	45
— über Halogenderivate des Benzophenons und des Di- und Triphenylmethans. Mit 9 Textfiguren . . . . .	50
— ein Beitrag zur Theorie von Barlow und Pope. Mit 4 Textfigur . . . . .	61
— binäre Doppelverbindung von Silbernitrat und Silberjodid. Mit 4 Textfig. . . . .	169
— Beiträge zur Krystallonomie der cyklischen Kohlenstoffverbindungen. Mit 15 Textfiguren . . . . .	564
L. v. John, siehe Fr. Kossmat.	
A. Johnsen und O. Mügge, Verbesserungen am Haradaschen Trennungsapparate . . . . .	275
R. D. O. Johnson, ein einzigartiges Bleierzlager . . . . .	542
M. Kaech und F. Mösclin, Krystallform des Cinnamal-Kampfers . . . . .	526
P. Kämmerer, über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inactiven durchsichtigen Krystallplatten . . . . .	492
— siehe E. Böker.	
K. Kasarnowsky siehe K. Wöhler.	
J. F. Kemp, die Lagerstätten titanhaltigen Eisenerzes im Lamarmie Range, Wyoming, Ver. Staaten . . . . .	287
F. Kempf, Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug . . . . .	479
C. Klein, über Theodolithgoniometer. Mit 4 Textfigur . . . . .	304
C. W. Knight, ein neues Vorkommen von Pseudoleucit . . . . .	532
— siehe W. Campbell.	
— siehe T. T. Read.	
Köbrich, magnetische Erscheinungen an Gesteinen des Vogelberges, insbesondere an Bauxiten . . . . .	285
R. Koechlin, über Teallit . . . . .	97
— über den Cölestin von Häring in Tirol . . . . .	97
— Analyse des Dognácskaits . . . . .	98
— über den österreichischen Euklas . . . . .	105
J. Koenigsberger und O. Reichenheim, über das Verhalten einiger krystallisierter natürlicher Metallsulfide und -oxyde gegen elektrische Strömung und gegen Strahlung . . . . .	496
— Danburit aus dem Syenit des Piz Giuf . . . . .	278
Fr. Kossmat und C. v. John, das Manganeisenerzlager von Macskamező in Ungarn . . . . .	294
E. H. Kraus und J. D. Scott, über interessante amerikanische Pyritkrystalle. Hierzu Tafel I—III. . . . .	444
Krejči, Fluorit von Topělec in Pisek . . . . .	80
Fr. Kretschmer, neue Mineralien vom Eisenerzbergbau Gobitschau nächst Sternberg (Mähren) . . . . .	276
— die Zeolith am Fellberg in Petersdorf nächst Zöptau (Mähren). . . . .	284
St. Kreutz, über die Ausbildung der Krystallform bei Zwillingen von Kalkspat . . . . .	104
F. W. Küster, Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an »festen Lösungen« . . . . .	204
V. v. Lang, Krystallform der 4-Nitrophtal-4-äthylestersäure . . . . .	442
E. Langguth, Leucit, als Rohstoff für Kali- und Aluminiumdarstellung . . . . .	288
O. Lehmann, flüssige Misch- und Schichtkrystalle . . . . .	474
— näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Krystalle . . . . .	473
— Drehung der Polarisationssebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Krystallen . . . . .	478
— flüssige Krystalle, sowie Plasticität von Krystallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen . . . . .	498
C. Leiß, neues Mikroskopmodell 1a für mineralogische und petrographische Studien. Mit 3 Textfiguren . . . . .	264
G. Lincio, Beitrag zur Kenntnis alpiner Molybdänitvorkommnisse . . . . .	272
— über einen Mineralgang im Gneiß . . . . .	272

	Seite
W. Lindgreen und F. L. Ransome, Geologie und die Goldlager des Cripple Creek-Districtes, Colorado . . . . .	544
F. Loewinson-Lessing, Notiz über Umformung von Krystallen unter Druck . . . . .	86
W. Luczizky, über die Dispersion der optischen Axen bei den rhombischen Pyroxenen . . . . .	99
— optische Orientierung des Labradors von Labrador . . . . .	102
— der Granit von Kösseim im Fichtelgebirge und seine Einschlüsse . . . . .	106
J. S. de Lury, Kobaltinorkommen im nördlichen Ontario, Canada . . . . .	532
A. Macco, südafrikanische Diamanten . . . . .	290
J. W. Mallet, ein Steinmeteorit von Coon Butte, Arizona . . . . .	584
E. Manasse, Beiträge zur Mineralogie Toscanas . . . . .	653
— über Zeolith aus einigen Basaltgesteinen der Colonie Erythraea . . . . .	659
— Tetraëdrit vom Frigido (Varietät Frigidit) und begleitende Mineralien . . . . .	664
J. Martini, Beiträge zur Kenntnis des Quarzes . . . . .	269
B. Mauritz, über den Pyrrargyrit von Hiendelaencina in Spanien. Hierzu Tafel VI, Fig. 4—4 . . . . .	34
— Pyrit von Fojnica (Bosnien) . . . . .	70
— Bournonit von der Mine Pulacayo in Bolivien . . . . .	78
— siehe V. Goldschmidt.	
W. Meigen, Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes II und III . . . . .	312
— über die angebliche Bildung von Dolomit im Neckar bei Cannstatt . . . . .	313
G. Melczer (+), über die Sande vom Grunde des Balaton-Sees . . . . .	79
H. Merensky, die goldführenden Erzvorkommen der Murchison Range im nord-östlichen Transvaal . . . . .	294
G. P. Merrill, über einen neuen Steinmeteoriten von Modoc, Scott County, Kansas . . . . .	534
G. Meyer siehe F. Himstedt.	
F. Millosevich, über einige Mineralien aus dem Aostatale . . . . .	543
— Notizen zur Mineralogie Sardiniens. Bournonit vom Sarrabus . . . . .	624
— Notizen zur Mineralogie Sardiniens. Das Azuritlager beim Castello de Bonvei, in der Nähe von Mara, nebst einigen Bemerkungen über die Bildung der natürlichen Kupfercarbonate . . . . .	638
H. Moissan, neue Untersuchungen über die künstliche Bildung des Diamanten . . . . .	522
W. Mönch, über die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfür, Silber-, Blei- und schwarzem Quecksilbersulfid . . . . .	492
J. Morozewicz, über Beckelith, ein Cero-Lanthano-Didymosilicat von Calcium . . . . .	98
H. W. Morse, Untersuchungen über Fluorit . . . . .	547
F. Möschlin siehe M. Kaech.	
O. Mügge siehe A. Johnson.	
H. Münster, die Brauneisenerzlagertstätten des Seen- und Ohmtales am Nordrande des Vogellgebirges . . . . .	290
S. Nakamura, über die Dispersion der optischen Symmetrieaxe im durchsichtigen, inactiven monoklinen Krystalle . . . . .	479
— über einen Quarzhalbschattenapparat . . . . .	494
H. C. Mc Neil, die Constitution gewisser natürlicher Silicate . . . . .	529
F. Neugebauer, über eine neue chemische Untersuchung des Dognácskaits . . . . .	404
H. W. Nichols, neue Concretionsformen . . . . .	539
A. Osann, über die Krystallform des formaldehydsulfoxylsauren Natriums (Rongalit C.) . . . . .	527
F. Osmond und G. Cartaud, Krystallographie des Eisens . . . . .	544
A. Osthoff, über Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillingssebenen vollkommen durchsichtiger, inactiver, einaxiger Krystalle . . . . .	494
C. Palache, mineralogische Notizen. Übersetzt von B. Goßner. Mit 7 Textfiguren . . . . .	44
G. Panebianco, Beschreibung einiger sardinischer Phosgenite . . . . .	667
U. Panichi, über die Änderung der optischen Eigenschaften von Mineralien mit der Temperatur . . . . .	618
G. Pellini, ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie von Tellur und Selen . . . . .	629
S. L. Penfield und F. H. Heath, Krystallform von Berylliumoxalat-Trihydrat . . . . .	529
P. Pilipenko, Krystallform des Methylesters der Bornylxanthogensäure $C_{10}H_{17}OCS_2CH_3$ . . . . .	94

	Seite
R. Pilz, die Bleiglanzlagerstätten von Mazarrón in Spanien. . . . .	295
G. Piolti, über den Breunnerit von Avigliana . . . . .	655
Fr. Plzák und V. Rosický, über Fichtelit von Borkovic in Böhmen. Mit 4 Textfiguren . . . . .	332
H. Preiswerk, Anhydritkrystalle aus dem Simplontunnel. . . . .	268
Harr. Mc Allister Randall, über den Ausdehnungscoefficienten von Quarz .	170
F. Ranfaldi, krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen	630
— krystallographische Untersuchung einiger Hydrazindoppelsalze . . . .	632
F. L. Ransome siehe W. Lindgreen.	
T. T. Read und C. W. Knight, die Rückbildung von Sodaleucit . . . . .	533
R. A. Redlich, der Kupferbergbau Radmer an der Hasel, die Fortsetzung des steirischen Erzberges . . . . .	296
O. Reichenheim siehe J. Koenigsberger.	
E. Repossi, über einige Mineralien im Granit von San Fedelino (Comer See) .	625
A. Roccati, Rhodonit von Chiaves und von anderen Localitäten in den Lanzo-tälern . . . . .	654
V. Rosický siehe Fr. Plzák.	
Th. Rotarski und S. F. Žemčůžnyj, pyrometrische Untersuchung einiger flüs-siger Krystalle . . . . .	173
A. Sachs, über Zinkoxydkrystalle von der Falvahütte in Oberschlesien . . . .	273
— der Kleinlit, ein hexagonales Quecksilberoxychlorid von Terlingua in Texas . . . . .	300
J. Samoiloff, über Goldkrystalle aus der Goldwäsche Wernyi (Lena-Golddistrict)	87
— über Cölestinkrystalle von einem Vorkommen in Tunis. . . . .	273
A. W. Saposchnikoff, Krystallisation von Zinn und Zink durch Elektrolyse ihrer Salze . . . . .	94
W. T. Schaller, mineralogische Notizen. Übersetzt von B. Goßner. Mit 4 Text-figur. . . . .	4
— Notiz über Powellit und Molybdit. Übersetzt von B. Goßner . . . .	9
— Calcitkrystalle mit neuen Formen. Hierzu Taf. V . . . . .	321
R. Schenk, krystallinische Flüssigkeiten und flüssige Krystalle. . . . .	198
J. Schiller, über den Gabbro aus dem Flysch bei Visegrad in Bosnien und die Verteilung von Fe und Mg in Olivin und rhombischen Pyroxen enthaltenden Gesteinen. . . . .	103
J. Schmidt, Aufschließung der Ló-Grube des westlichen Teiles des königl. un-garischen Bergwerkes Veresviz . . . . .	79
F. A. H. Schreinemakers, Mischkrystalle in Systemen dreier Stoffe. . . . .	305
A. Schwantke, die Mandelausfüllung im zeolithführenden Anamesit von Ober-Widdersheim . . . . .	275
— über eine Pseudomorphose von Osteolith nach Kalkspat und über krystallisierten Staffelit. . . . .	282
E. Schulze, Coquimbait am Rammelsberge . . . . .	284
J. D. Scott, siehe E. H. Kraus.	
K. S. Shepherd, siehe A. L. Day.	
H. Siedentopf, ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfarbungen .	184
— über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop . . . . .	304
N. Slatowratsky und G. Tammann, erweichen Krystalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes? . . . . .	525
Fr. Slavík, Studien über den Mieser Erzdistrict und einige von seinen Mineralien	80
— Gold und seine Begleitminerale in der Umgebung von Pisek . . . .	294
W. P. Smirnow, über den Grammatit von Stouost (südl. Ural) . . . . .	93
G. Smolař, die Messung der Kantenwinkel mittels eines Verticalilluminators am Reflexionsgoniometer. Mit 2 Textfiguren. . . . .	390
E. Sommerfeldt, eine Verbesserung am Condensor . . . . .	404
— eine Erweiterung der Complicationsregel. . . . .	195
— die mikroskopische Axenwinkelbestimmung bei sehr kleinen Krystall-präparaten . . . . .	300
— Krystallform von p-Athoxyacetanilid-Trifluorhydrat	
$C_6H_4(OC_2H_5)NHCOC_2H_5 \cdot 3HF \cdot 2H_2O$ . . . . .	344
H. Lienau, über Friedelit . . . . .	342

	Seite
V. de Souza-Brandão, über eine Dispersionsformel der Doppelbrechung im Quarz und deren Verwendung beim Babinetschen Compensator . . .	193
A. Speranski, über den Dampfdruck der festen Lösungen . . . . .	207
G. Spezia, Experimentalbeiträge zur Krystallogeneses des Quarzes . . .	652
R. Spring, einige Beobachtungen in den Platinwäschereien von Nischnji Tagil .	286
J. E. Spurr, Erzlager des Silver Peak Quadrangle, Nevada . . . . .	540
H. Steinmetz, über Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen . . . .	320
S. Stevanović, Covellin (Kupferindig) und Enargit von Bor in Serbien. Hierzu Taf. VI, Fig. 5—8 . . . . .	349
F. Stoop, siehe E. Erlenmeyer.	
O. Stutzer, die »Weiße Erden-Zeche St. Andreas« bei Aue. Ein Beitrag zur Frage nach der Genesis der Kaolinlagerstätten . . . . .	293
P. P. Susterschinsky, geologische Beobachtungen in der Besitzung Kasli im Bergwerksbezirke Kyschtim im Gebiete des Flusses Mauk . . . . .	87
— Notiz über die Insel Pargas in Finnland . . . . .	93
— Krystallform eines krystallinischen Productes des ätherischen Öles der sibirischen Weißtanne . . . . .	94
— historische Notiz, betreffend die »topischen Axen«. Mit 4 Textfigur .	167
J. v. Szádeczky, Beiträge zur Geologie des Vlegyásza-Bihar-Gebirges . . . .	70
— die Aluminiumerze des Bihargebirges . . . . .	72
G. Tammann, siehe K. Hüttner.	
— siehe N. Slatowrasky.	
T. Tamura, Beziehung der piezoelektrischen Constanten von krystallisierter Weinsäure. Mit 2 Textfiguren . . . . .	479
Th. Tannhäuser, über Circularpolarisation im rhombischen Systeme . . . .	187
N. Tarugi und A. Calamai, über das Blei-Silbererz von Rosetto (Insel Elba) .	667
E. Taubert, Beitrag zur Kenntnis polymorpher Körper . . . . .	343
H. Tertsch, zur Dispersionsbestimmung . . . . .	105
St. J. Thugutt, über den Ursprung des Sodaliths der Syenite . . . . .	274
— Fritz Hindens »neue Reactionen zur Unterscheidung von Calcit und Dolomit« . . . . .	278
Z. Toborffy, mineralogische Notizen. Hierzu Taf. XI . . . . .	600
M. Trautz, Studien über Chemiluminescenz . . . . .	523
C. O. Trechmann, siehe H. Baumbauer.	
G. Tschermak, Darstellung der Orthokieselsäure durch Zersetzung natürlicher Silicate . . . . .	109
— Darstellung von Kieselsäure durch Zersetzung der natürlichen Silicate .	109
H. W. Turner, die Quecksilberlagerstätten von Terlingua . . . . .	538
A. E. H. Tutton, die Beziehung zwischen Thallium und den Alkalimetallen. Eine Untersuchung über schwefelsaures und selensaures Thallium. Mit allgemeinen Betrachtungen über die Salzreihe $R_2 \left\{ \begin{smallmatrix} S \\ Se \end{smallmatrix} \right\} O_4$ . Mit 3 Textfig.	44
J. Uličný, mineralogische Nachlese in Westmähren . . . . .	83
W. Vlebig, die Silber-Wismutgänge von Johannegeorgenstadt im Erzgebirge . .	288
C. Viola, über das Grundgesetz der Krystalle . . . . .	494
W. Voigt, Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens activer Krystalle . . . . .	176
— Bemerkung zur Theorie der conischen Refraction . . . . .	182
— über Pyroelektricität an centrisch symmetrischen Krystallen . . . . .	187
— über Piezoelektricität centrischer Krystalle . . . . .	187
— über centrische Influenzierung centrischer Krystalle . . . . .	187
K. Vrba, Beitrag zur Morphologie des Sylvanits . . . . .	69
C. H. Warren, über das Vorkommen von Hortonolith bei Cumberland, Rhode Island, U. S. A. Übersetzt von B. Goßner . . . . .	209
J. Weber, Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper. Mit 6 Textfiguren	212
E. Weinschenk, über den Jánosit und seine Identität mit Copiapit . . . .	75
— nochmals Copiapit und Jánosit . . . . .	77
— über Skeletteile der Kalkschwämme . . . . .	280
P. Weiß, über den Ferromagnetismus der Krystalle. Mit 4 Textfigur .	183
Z. Weyberg, über den Bromlithium-Sodalith . . . . .	82
— über einige Doppeloxyde . . . . .	84



	Seite
Z. Weyberg, über ein Ferri- und Chromsilicat . . . . .	85
— über die Wirkung von Baryumchlorid und Strontiumchlorid auf Kaolin bei hoher Temperatur . . . . .	274
— über einige Lithiumalumosilicate . . . . .	282
— einige Worte über das Silicat $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ . . . . .	284
W. P. White, siehe E. T. Allen.	
L. Wöhler und K. Kasarnowski, Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenuide . . . . .	316
F. E. Wright, die Bestimmung der Feldspäte mit Hilfe ihrer Brechungsexponenten . . . . .	334
— eine Modification der Lausaulx'schen Methode zur Beobachtung der Interferenzfiguren unter dem Mikroskope . . . . .	335
— siehe A. L. Day.	
— siehe E. T. Allen.	
G. Wulff, zur Geometrie der Doppelbrechung. Mit 4 Textfigur . . . . .	474
G. Wyruboff, Krystallform von cis-Orthocyklohexandiol und trans-Orthocyklohexandiol . . . . .	524
F. Zambonini, über die Constitution des Titanit. . . . .	543
— Notiz über den Scheelit von Traversella . . . . .	626
— über den Epidot der Umgegend von Chlavière bei Condove im Susatale . . . . .	633
— über den Bleiglanz, welcher sich beim Vesuvausbruch vom April 1906 gebildet hat. . . . .	639
— mineralogische Notizen über den Vesuvausbruch vom April 1906 . . . . .	639
S. F. Žemčuznyj, siehe Th. Rotarski.	
K. Zimanyi, Beiträge zur Mineralogie der Comitate Gömör und Abauj-Torna . . . . .	71
— über zwei Baryte vom Comitát Gömör. Hierzu Taf. IV und 4 Textfiguren . . . . .	162
R. Zimmermann, ein neues Zeophyllitvorkommen zu Radzein in Böhmen . . . . .	278

# Sachregister.

## A.

- Acetolmethylalkoholat, Mess. 528.  
 Active Krystalle, opt. Verhalten 476.  
 p-Äthoxyacetanilid-Trifluorhydrat, Mess. 344.  
 Äthylnaphtalat, Mess. 634.  
 Aggregatzustandsänderungen 498.  
 Airysche Spiralen, Vorrichtung zur Beobachtung 266.  
 Aktinolith, Piemont 272.  
 Alaun, Anomalien 363.  
 Albit, Axenwinkel 96.  
 —, aus Danalith entstanden 49.  
 — v. Carrara, Analyse 663.  
 — v. Ortola, Analyse 659.  
 Alkalihalogenide, dilute Färbung 346.  
 —, Isomorphie 491.  
 Alkaliselenate, Isomorphismus mit Thalliumsulfat 443.  
 Alkalisulfate, Isomorphismus mit Thalliumsulfat 443.  
 Aluminiumerze des Bihargebirges 72.  
 Amethyst, Südamerika 270.  
 Ammoniumbromid, spec. Gewicht, isom. Misch. mit Chlorammonium 490.  
 Ammoniumchlorid, spec. Gewicht, isom. Misch. mit Ammoniumbromid 490.  
 Ammoniumnitrat, spec. Gew., Isomorphie mit Rubidiumsals 493.  
 Mono-Ammoniumphosphat, spec. Gewicht 464, 484.  
 Amphibol, Constitution 370 ff.  
 —, künstlicher 538.  
 — v. Balatonsee 80.  
 — v. Carrara 663.  
 — v. Vesuv 643.  
 Analcim, Constitution 530.  
 Anamesit 275.  
 Anatas, Brechungsindex 343.  
 Andalusit, Brechungsindex 343.  
 Anglesit v. Broken Hill, Krystallographie 604.  
 — v. Mies 83.  
 — v. Vesuv 643.  
 »Anheften« 404.  
 Anhydrit, Bildung 348.  
 —, Krystalle vom Simplotunnel 263.  
 —, neue Form 66.  
 —, Zwilling von Aussee 65.  
 Anisaldazin-Methoxyzimmtsäure, flüssige Mischkrystalle 474.  
 Anisotropie 204.  
 Anomalien, physikalische 363, 576, 583, 586, 597.  
 Anthophyllit v. Elba 299.  
 Anthranilsäure, Vergleich mit Phtalimid 62.  
 Antimonit, Änderung der elektr. Leitfähigkeit im Lichte 45.  
 —, elektrische Eigenschaften 497.  
 —, Structur 358.  
 — v. Transvaal 294.  
 Apatit,  $CO_2$ -haltiger 282.  
 — im Kaolin 294.  
 Aphrosiderit 657.  
 Aphthitalit v. Vesuv 640, 642.  
 Apophyllit v. Asmara 639.  
 — v. Sciket, Analyse 660.  
 Aragonit, elektrisches Verhalten, Hemimorphie 597.  
 —, Formanalogie 64.  
 —, Zwillingsaufbau der Krystalle, elektrische Polarität 359.  
 Argentit v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Arsenerze von Temiskaming 538.  
 Arsenkies siehe Arsenopyrit.  
 Arsenopyrit, Erzgebirge 285.  
 — v. Traversella 637.  
 Asbest vom Kaukasus 290.  
 Atelin v. Vesuv 640.  
 Atomgewicht, Beziehung zur Krystallstructur 258.  
 Atopit, Analyse 277.  
 Auflösung von Krystallen 588.  
 Augit vom Balatonsee 80.  
 Ausdehnungscoefficient v. Quarz 474.  
 Axen, topische, histor. Notiz 467.  
 Axenwinkel, Messung in erwärmter Flüssigkeit 620.  
 —, Messungsmethode 96.

Axenwinkelbestimmung, mikroskopische 800.

Azurit v. d. Bukowina 800.

— v. Nadabula 74, 72.

— v. Sardinien; Bildungsverhältnisse 638.

## B.

Baryt, Axenwinkel bei verschiedenen Temperaturen 624.

—, centrische und acentrische Polarität 589.

—, centrische Symmetrie in elektrischer Hinsicht 356.

—, elektrisches Verhalten 587.

—, Hemimorphie 587.

—, Krystallaufbau 589.

—, Sandconcretionen 539.

—, Zwillingsaufbau der Krystalle, elektrische Polarität 559.

— v. Binnental, Krystallonomie 609; Analyse 646.

— v. Broso 635.

— vom Comitát Gömör, Krystallbeschreibung 462.

— v. Johannegeorgenstadt 289.

— v. Mies, Krystallbeschreibung 80.

— v. Rákó 72.

— in sardinischen Kupferlagern 638.

— v. Schlaggenwalde 405.

— v. Traversella, Krystallographie 634.

Baryumalumosilicat 274.

Baryumhydroxyd-Trihydrat 347.

Baryumplatinocyanür, optische Eigenschaften 88.

Bauxit, magnetische Eigenschaften 285.

Beckelith, Analyse 98.

Becquerelstrahlung, Schirmwirkung von Steinsalz 483.

Benzophenonderivate, Mess. 50.

Benzoylmethylhexanonoxime, Mess., Isomerie 803.

Benzylamid der Benzylaminbuttersäure, Mess. 629.

Benzylidenanilin, Formanalgie 62.

Berylliumoxalat, Trihydrat, Krystallform 529.

Bindeflächen 404.

Bindezonen 404.

Binnental, Mineralien 298.

Biotit, Bleichung 294.

— v. Schlaggenwalde 405.

Bittersalz s. Magnesiumsulfat.

—, Umwandlungerscheinungen 92.

Blei, gediegen, Korea 287.

Bleierz v. Sibirien 287.

Bleierzlager v. Missouri 542.

Bleierzlagerstätten in Spanien 295.

Bleiglanz siehe Galenit.

Bleihyposulfattetrahydrat, spec. Gewicht 463, 487.

Bleisilbererz v. Elba, Analyse 667.

Bleisulfid, elektrische Leitfähigkeit 492.

Boracit, Pyroelektricität 488.

Borax in oceanischen Salzablagerungen 524.

Borneolessigester, Mess. 94.

Bornit v. Sardinien 639.

Bornylxanthogensäure-Äthylester, Mess. 95.

Bornylxanthogensäure-Methylester, Mess. 94.

Bourmonit v. Bolivien, Formen 78.

— von Sarrahus, Krystallographie 624.

Brauneisenerzlager im Vogelsgebirge 290.

Brechung des Lichtes an durchsichtigen Krystallplatten 492.

Brechungsexponenten von Alkalisulfaten und -selenaten 489.

—, Bestimmung bei tiefer Temperatur 649.

Breunnerit v. Avigliana, Analyse 655.

Bröggerit, Radioactivität 559.

p-Bromacetanilid, Isomorphie mit p-Jodacetanilid 495.

—, spec. Gewicht 464.

p-Bromanilin, spec. Gew. 468.

2-Brombenzophenon, Mess. 54.

Bromlithium-Sodalith 83.

Bromnaphthalin, Brechungsexponenten 420.

Bronzit, Analyse 403.

Brookit, Brechungsindex 343.

Brucit v. Zebrütal 652.

## C.

Cadmiumdichlinolbromid 307.

Cadmiumdipyridinbromid 341.

Cadmiummonokaliumbromidmonohydrat, Mess. 527.

Cadmiummonopyridinchlorid 340.

Cadmiumtetrarubidiumbromid, Mess. 527.

Calamin, Lichtbrechung bei tiefer Temperatur 620.

Calcit, Formanalgie 64.

—, Lichtbrechung bei tiefer Temperatur 620.

—, Phosphorescenz 533.

—, Sandconcretionen 539.

—, Unterscheidungsreactionen von Dolomit 278.

—, Zwillingskrystalle 404.

— v. Andreasberg, Krystallbeschreibung 324.

— v. Bojca, Krystallonomie 603.

— v. Californien, Krystallbeschreibung 324.

— v. England, Krystallbeschreibung 322.

— v. Johannegeorgenstadt 289.

— v. Isola del Giglio 656.

— vom Kühlen Tal bei Budapest 607.

— v. Neu-Mexico, Krystallbeschreib. 325.

— v. Rákó 72.

— v. Rhode-Island, Krystallbeschr. 328.

— v. Salgótarján, Krystallonomie 605.

— v. San Fedelino 626.

— v. Szentandrás 72.

— v. Texas, Krystallbeschreibung 330.

Calciumcarbonat, wasserhaltig 87.  
 Calciumchloraluminat, Umwandlung 320.  
 Calciumchlorid, isom. Mischung mit Strontiumchlorid 489.  
 Calciumchloridhexahydrat, spec. Gewicht 463.  
 Calciumferrit 85.  
 Calciumhyposulfat, isom. Mischung mit Strontiumhyposulfat 487, 488.  
 — mit Bleihyposulfat 487, 488.  
 Calciumhyposulfattetrahydrat, spec. Gew. 463, 487.  
 Calciummetasilicat, Polymorphie 531.  
 Calciumoxyd, spec. Gew. des geschmolzenen 536.  
 Calciumplatincyranür, optische Eigensch. 28.  
 Calciumsalze, Bildungsgrenzen 520.  
 —, oceanische 317.  
 Calciumsilicate 536.  
 Carrara, Mineralien, Silicate 662.  
 Cavolinit v. Vesuv 645.  
 Centrisch symmetrische Krystalle, einige physikalische Eigenschaften 487.  
 Cerussit v. Traversella 638.  
 Chabasit, Constitution 530.  
 — v. Asmara, Analyse 659.  
 — v. Ober-Widdersheim 275.  
 — v. Sciket, Analyse 660.  
 — v. Zöptau 281.  
 Chalkantit v. Vesuv 641, 642.  
 Chalkopyrit, Bihargebirge 73.  
 — v. Nadabula 72.  
 — v. Sardinien 639.  
 — v. Traversella 636.  
 Chalmersit, Krystallform 44.  
 —, Beziehung zu Chalkosin, Stromeyerit, Sternbergit und Pyrrhotin 46.  
 Chemiluminescenz 525.  
 Chinolinrhodanid, Mess. 305.  
 p-Chloranilin, spec. Gew. 463.  
 Chlorbromkohlenstoff, symm., Isom. mit Hexachlorkohlenstoff 495.  
 Chlorit 20.  
 — v. Aostatal 543.  
 — v. Bihargebirge 73.  
 — v. San Fedelino 626.  
 Chloritoid, Apuaner Alpen, Analyse 656.  
 — v. Balatonsee 80.  
 Chloropal v. Igla 299.  
 Cholestenon, Mess. 567.  
 Christobalit, Verhältnis zu Tridymit und Quarz und Sulfiden 249 ff.  
 Chromglaserit, Umwandlung 320.  
 Chromsäureanhydrid, Formanalgie 62.  
 Chromsilicate 85.  
 Chrysokoll v. Campiglia, Analyse 656.  
 Cinnabarit, Verhältnis zu Metacinnabarit 231.  
 —, Verhältnis zu Sulfiden und  $\text{SiO}_2$  249 ff.  
 Cinnamalkampher, Mess. 526.  
 Circularpolarisation im rhomb. Systeme 487.  
 —, Vorrichtung zur Messung 267.

Citrin v. Brasilien 270.  
 Cleveit, Radioaktivität 559.  
 Cölestin v. Häring, Tirol 97.  
 — aus Tunis 273.  
 Columbit, Radioaktivität 559.  
 Complicationsregel, Erweiterung 195.  
 Concretionen 539.  
 Condensor, Verbesserung 104.  
 Conische Refraction, Theorie der 182.  
 Contactmetamorphismus, Zebrütal 651.  
 Contractionsfiguren bei Zeolithen 103.  
 Copiapit, Identität mit Jánosit und Paragenesis 75 ff.  
 Coquimpit, Paragenesis 77.  
 — v. Rammelsberg 284.  
 Cotunnit v. Vesuv 640.  
 Covellin v. Bor, Krystallographie und Analyse 349.  
 Cyanochroit v. Vesuv 642.  
 o-Cyclohexandiol, Mess. 524.

## D.

Dachiardit 667.  
 Dacogranit 70.  
 Danalith, Zersetzung 17.  
 Danburit v. Piz Giuf 279.  
 Dannemorit, Analyse 293.  
 Datolith v. d. Bukowina 800.  
 Desmin v. Zöptau 282.  
 Diamant, Bildung des künstlichen 522.  
 — v. Südafrika 290.  
 Diaspor v. Bihargebirge 73.  
 Dibenzyl, Formanalgie 62.  
 p-Dichlorbenzol, Mischung mit p-Dibrombenzol 204.  
 2-4'-Dichlorbenzophenon, Mess. 52.  
 4-3-Dichlor-4-5-Dinitrobenzol, Mess. 574.  
 4-4'-Dichlordiphenylchlormethan, Mess. 55.  
 4-4'-Dichlordiphenylmethan, Mess. 54.  
 Dihydrazinkupferchlorid, Dihydrat 632.  
 α-Diisonitrosobromisosaftrol, Mess. 648.  
 Diisonitrosoisapiolperoxyd, Mess. 649.  
 Diisonitrosoisomethyleugenolperoxyd, Mess. 650.  
 α-Diisonitrosoisosaftrol, Mess. 647.  
 —, Anhydrid und Nitroderivat, Mess. 648.  
 Diisonitrosoisosaftrolperoxyd, Bromderivat, Mess. 647.  
 Dimethylxyppyrimidin, Mess. 569.  
 — Dinitrat, Mess. 570.  
 o-Dinitrobenzol, Mess. 154.  
 m-Dinitrobenzol, Mess. 155.  
 p-Dinitrobenzol, Mess. 156.  
 Dinitrobenzoesäurederivate, Mess. 630.  
 Dinitrophenol, Mess. 161.  
 Diopsid v. Balatonsee 80.  
 —, Zebrütal, Analyse 652.  
 Diphenylbrommethan, Mess. 55.  
 Diphenylmethanderivate, Mess. 50.  
 Dispersion der optischen Axen, Bestimmung 105.  
 — — in Pyroxenen 99.

Dispersion der opt. Symmetrieaxe inactiver monokliner Krystalle 179.  
 — von Platincyanüren 23.  
 —, thermochroische 618.  
 Dispersionsformel der Quarzdoppelbrechung; Verwendung beim Babinetischen Compensator 193.  
 Disthen, Brechungsindex 344.  
 Dognácskajt, Analyse 98, 104.  
 Dolomit v. Avigliana 655.  
 —, angebliche Bildung im Neckar 313.  
 —, Unterscheidungsreactionen von Calcit 278.  
 Doppelbrechung, anomale 586.  
 —, Erzeugung durch Zug in Metallspiegeln 179.  
 —, näherungsweise Bestimmung in festen und flüssigen Krystallen 173.  
 —, zur Geometrie der 174.  
 — in geschichteten Medien 178.  
 —, künstliche 174.  
 — in Kundtschen Spiegeln 179.  
 —, lamellare 178.  
 — v. Platincyanüren 23.  
 Doppelgesetze bei Zwillingen 409.  
 Doppeloxyde, künstliche 84.  
 Doppelsulfate von Alkalien mit zweiwertigen Metallen, Änderung des Krystallhabitus 107.  
 Druck, Verhalten von Krystallen unter Druck 86.

## E.

»Einschnappen« 101.  
 Eisen, Krystallographie 541.  
 Eisenerze im Kaolin 294.  
 —, titanhaltige in Wyoming 287.  
 — v. Sibirien 287.  
 Eisenglanz siehe Hämatit.  
 Eisenkies siehe Pyrit.  
 Eisenspat siehe Siderit.  
 Eisensulfat, amorphes v. Ungarn 78.  
 Eisenvitriol, natürlicher v. Sibirien 287.  
 Elasticität in Krystallen 544.  
 Enargit v. Bor, Krystallographie u. Analyse 354.  
 Enstatit, Dispersion der opt. Axen 99.  
 —, künstlicher 538.  
 Epidot vom Balatonsee 80.  
 — v. Carrara 663.  
 — v. Piemont 272.  
 — v. San Fedelino 626.  
 — vom Susatal 633.  
 Epidotisierung von Granat 91.  
 Erbiumplatincyanür, opt. Verhalten 43.  
 Erdkalihalogenide, dilute Färbung 346.  
 Erweichen von Krystallen vor dem Schmelzpunkte 525.  
 Erzlagerstätten von der Stangalpe 296.  
 Essigsäureester von Borneol, Mess. 94.  
 Eugenglanz v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Euklas aus Österreich 105.

Eutropische Reihe 143.  
 Euxenit, Radioaktivität 559.  
 Evansit, Dichte 5.  
 — v. Alabama, Analyse 5.  
 — v. Idaho, Analyse 4.

## F.

Fahlerz v. Nadabula 72.  
 Färbung von Halogeniden 316.  
 Feldspat, Bestimmung aus dem Brechungsindex 534.  
 — im Kaolin 294.  
 Fergusonit, Radioaktivität 559.  
 Ferrisilicat 85, 284.  
 Ferrisulfat (Jánosit) 74.  
 Ferrochinolinrhodanid, Mess. 304.  
 Ferromagnetismus von Krystallen 183.  
 Ferriptyridinrhodanid, Mess. 309.  
 Feste Lösungen, Dampfdruck 207.  
 Festes Medium, Krystallumwandlung darin 92.  
 Fichtelit, Analyse 332.  
 —, Krystallographie 70, 332.  
 Fluorit, Fluorescenz und Thermoluminescenz 544.  
 —, Pseudomorphose nach Carbonat 405.  
 — v. Johanngeorgenstadt 289.  
 — v. Topólec, Böhmen 80.  
 Flüssige Krystalle 198 ff.  
 —, Drehung der Polarisationsebene 178.  
 —, pyrometrische Untersuchung 173.  
 Flüssige Misch- und Schichtkrystalle 174.  
 Formaldehydsulfoxylsaures Natron, Mess. 527.  
 Forsterit, Zebrütal 652.  
 Friedelit, Analyse 312.  
 Frigidit 664.

## G.

Gabbro v. Bosnien 103.  
 Gadoliniumplatincyanür, opt. Verhalten 43.  
 Galenit, elektrische Eigenschaften 197.  
 — v. Traversella 637.  
 — v. Vesuv 641.  
 Ganomatit v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Gasgehalt der Mineralien 344.  
 Gibbsit v. Bihargebirge 73.  
 Glauberit, Bildung 318, 520.  
 Glimmer v. Bihargebirge 73.  
 — v. Carrara 663.  
 Göthit v. Bihargebirge 73.  
 Gold, Krystalle 87.  
 —, krystallis., vom Aostatale 543.  
 — v. Alatangebirge 287.  
 — in Korea 287.  
 — v. Mähren 83.  
 — v. Pisek 294.  
 — vom Silver Peak 540.  
 — v. Ungarn, Ló-Grube 79.  
 Golderze der Appalachen 540.  
 — v. Cripple Creek-District 544.

Golderze in Transvaal 294.  
 Grammatit von Slatoust, Analyse 93.  
 — v. Ural 93.  
 Granat, Epidotisierung 94.  
 —, Pseudomorphose nach Vesuvian 105.  
 — v. Balatonsee 80.  
 — v. Kyschtim 87.  
 — v. Zembrütal 652.  
 Granatsäure 110.  
 Graphit, Analyse 78.  
 —, elektrischer Widerstand 179.  
 — v. Iglau 299.  
 — v. Sibirien 287.  
 Graphitlagerstätten, Entstehung 83.  
 Greenokit, Spaltbarkeit 254.  
 Grundgesetz der Krystalle 194.  
 Gyps v. Vesuv 640.

## H.

Hämatit, elektrische Eigenschaften 196.  
 — aus Danalith entstanden 20.  
 —, Structur, magnet. Verhalten 257.  
 —, titanhaltig, v. Aostatal 543.  
 —, Vork. 103, 287.  
 — v. Mazarón 296.  
 — v. Schlaggenwalde 105.  
 — v. Sibirien 287.  
 — v. Vesuv 640.  
 Halbschattenanalysator 172.  
 Hallt v. Vesuv 642.  
 Halloysit, Constitution 330.  
 Halogenderivate von Benzophenon, Di- u. Triphenylmethan, Messungen 50.  
 Haradas Trennungsapparat 273.  
 Heulandit v. Zöptau 282.  
 Hexachloräthan, Umwandlung 320.  
 Hexachlorkohlenstoff, Isomorphie mit symm. Tetrachloridbromkohlenstoff 495.  
 Hibsilit, neues Contactmineral 104.  
 Homöomorphie 420.  
 Hornblende v. Lukow, Analyse 103.  
 — v. Pargas 93.  
 Hornblendsaussurit 272.  
 Hornsilber v. Johannegeorgenstadt 289.  
 Hortonolith, Analyse 209.  
 Hussakit im Kaolin 294.  
 Hydrazindoppelsalze 632.  
 Hypersthen, Dispersion der opt. Axen 99.

## I.

Ilmenit v. Balatonsee 80.  
 — v. Bihargebirge 73.  
 Iminosulfonsäure, Formanalogie 62.  
 Inesit v. d. Ló-Grube, Ungarn 79.  
 Influenzierung centrisch symmetr. Krystalle 187.  
 Interferenzfiguren, Beobachtungsmethode 535.  
 Isomerie, neue Art der optischen 302.  
 Isomikroklin 106.  
 Isomorphie 417.

Isomorphie der Alkalihalogenide 491.  
 — von Alkalimetallen mit Thallium 113.  
 —, Definition 515.  
 — von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol 204.  
 —, geschichtliche Entwicklung 419.  
 — der Mischkrystalle 439, 511.  
 —, Theorien 457.  
 — von Selen und Tellur 629.  
 — von Thallium und Alkalimetallen 113 ff.  
 — von s-Trichlorphenol u. s-Tribromphenol 204.  
 — der vierwertigen Elemente 505.  
 Isopropylaminplatinchlorid, Umwandlung 320.

## J.

Jadeit 103.  
 Jamesonit v. Erzgebirge 285.  
 Janosit, Identität mit Copiapit 75 ff.  
 —, Paragenesis 77.  
 — v. Ungarn 74 ff.  
 Japaner Zwillingsgesetz v. Quarz 415.  
 p-Jodacetanilid, spec. Gew. 464.  
 —, Isomorphie mit p-Bromacetanilid 495.

## K.

Kainit, blaue Krystalle 279.  
 Mono-Kaliumarsenat, spec. Gew. 462, 485.  
 Kaliumbromid, spec. Gew., isom. Mischung mit Chlorid 490.  
 Kaliumcadmiumbromid, Mess. 527.  
 Kaliumcarbonat, Schmelzp. 314.  
 Kaliumchlorid, spec. Gew., isomorphe Misch. mit Bromid 490.  
 Kaliumchromat, Formanalogie 62.  
 Kaliumnatriumsulfat v. Vesuv 642.  
 Kaliumnitrat, Gleichgewicht mit Thalliumnitrat, Umwandlungspunkte 207.  
 Kaliumpentacalciumsulfat, Bildung 318, 519.  
 mono-Kaliumphosphat, isomorphe Mischung mit Ammonphosphat 485.  
 — mit Kaliumarsenat 485.  
 —, spec. Gew. 464, 484.  
 Kaliumplatincyanür, opt. Verhalten 43.  
 Kaliumsalpeter, Formanalogie 61.  
 Kaliumsulfat, Schmelzp. 314.  
 — v. Vesuv 642.  
 Kalk, kohlensaurer, Beiträge zur Kenntnis 312.  
 Kalkthongranat, Paragenesis mit Prehnit 105.  
 Kalkskelette von Schwämmen 280.  
 Kalomel, Krystallbeschreibung, Statistik der Formen und Zonen 393 ff.  
 Kamazit, Umwandlung 109.  
 Kantenwinkel, Messung mit Verticalilluminator 390.  
 Kaolin 20, 530.  
 —, Einwirkung von Baryum- und Strontiumchlorid 274.  
 — v. Iglau 299.

Kaolinlagerstätten, Genesis 293.  
 Kaolinitbildung 294.  
 Kieselsäuren, Darstellung aus nat. Silicaten 409.  
 Kieslagerstätten im Erzgebirge 284, 295.  
 — im Mülltale 298.  
 Kleinlit, hexagonales Quecksilberoxychlorid 300.  
 Klinochlor v. Elba, Analyse 657.  
 Knebelit, Analyse 293.  
 Kobaltchinolinrhodanid, Mess. 305.  
 Kobaltdichinolinbromid, Mess. 307.  
 Kobaltdichinolinchlorid, Mess. 306.  
 Kobalterze v. Johanngeorgenstadt 289.  
 — v. Temiskaming 538.  
 Kobalthexafluorosilicathydrat, isomorphe Mischung mit *Ni*-Salz 469.  
 — — mit *Cu*-Salz 474.  
 Kobalthexafluorotitanat, spec. Gew. 462.  
 Kobaltin aus Canada 532.  
 Kobaltsiliciumfluorid, Mess. 316.  
 Kobalttripyridinrhodanid 308.  
 Kohlenstoffhexachlorid, Isomorphie mit symm. Tetrachloridbromkohlenstoff 495.  
 Korund von Australien 284.  
 — v. Bihargebirge 73.  
 Korundpseudomorphose 535.  
 Krokydolith v. Sibirien, Analyse 388.  
 Krugit, Bildung 348.  
 Krystalle, optisches Verhalten activer 176.  
 Krystallbegriff 204, 508.  
 Krystallhabitus, Änderung durch Lösungs-  
 genossen 406.  
 Krystallstruktur, Beziehung zum Atomge-  
 wicht 258.  
 Krystallisationsvermögen erstarrender Sili-  
 catschmelzen 414.  
 Kupfercarbonate, Bildg. der natürlichen 639.  
 Kupfererze v. d. Bukowina 299.  
 — vom Radmer 296.  
 — v. Sibirien 287.  
 — vom Silver Peak 540.  
 Kupferfluoridhydratammoniak 346.  
 Kupferhalogenhydrazindoppelsalze, Mess.  
 633.  
 Kupferhexafluorosilicathydrat, isom. Misch.  
 mit *Zn*-Salz 472.  
 — — mit *Co*-Salz 474.  
 Kupferhexafluorosilicat, spec. Gew. 462.  
 —, isom. Mischung mit -stannat 479.  
 Kupferhexafluorostannat, spec. Gew. 462.  
 Kupferhexafluorotitanat, spec. Gew., isom.  
 Mischung 462.  
 — mit -stannat 484.  
 Kupfersiliciumfluorid, Mess. 315.  
 Kupfersulfür, elektrische Leitfähigkeit 492.  
 —, elektrische Eigenschaften 497.  
 Kupferit, künstlicher 538.

## L.

Labradorit, optische Orientierung 402.  
 Lasaulxsche Methode, Modification 535.

Laumontit v. San Fedelino 626.  
 Laumontitpseudomorphose 535.  
 Leadhillit, Umwandlung 320.  
 Leitfähigkeit, elektrische einiger Metallsul-  
 fide 192.  
 Leitfähigkeitsänderung von Schwefelanti-  
 mon durch Licht 45.  
 Lepranthin, Krystallform 528.  
 Leucit als Rohmaterial für *Al*- und *K*-Dar-  
 stellung 288.  
 —, Rückbildung 533.  
 Leucitsäure 410.  
 Limonit v. Bihargebirge 73.  
 Limonitgeoden 539.  
 Lineal, stereographisches, Anwendung 89.  
 Lithiumaluminat 84.  
 Lithiumalumosilicate 282.  
 Lithiumchromit 85.  
 Lithiumkaliumplatincyanür, opt. Eigen-  
 schaften 24.  
 Lithiumplatincyanür, opt. Verhalten 43.  
 Lithiumsulfat, Schmelzp. 344.  
 i-Lupaninchloroplatinat, Mess. 654.  
 Lupeon, Mess. 566.

## M.

Magnesiummetasilicate, Polymorphie 537.  
 Magnesiumplatincyanür, opt. Verhalten 43.  
 Magnesiumsulfatkrystalle, Umwandlung u.  
 Wachstum 92.  
 Magneteisenerz v. Sibirien 287.  
 Magnetismus von Gesteinen des Vogels-  
 berges 285.  
 Magnetit, Ferromagnetismus 483.  
 —, Structur, magnet. Verhalten 257.  
 — v. Balatonsee 80.  
 — v. Bihargebirge 73.  
 — v. Kyschtim 87.  
 Magnetkies siehe Pyrrhotin.  
 Malachit v. Bihargebirge 73.  
 — v. d. Bukowina 300.  
 — v. Nadabula 71.  
 — v. Sardinien, Bildungsverhältnisse 638.  
 Mallardsche Theorie 367.  
 Mandelausfüllung in Anamesit v. Ob.-Wid-  
 dersheim 275.  
 — im Basalt von Ober-Widdersheim 275.  
 Manganchinolinrhodanid, Mess. 304.  
 Manganerz in Ungarn 294.  
 Manganerz v. Alsósajó 72.  
 Manganit v. Elba 655.  
 — v. Ungarn 298.  
 Manganmineralien v. Ungarn 292.  
 Manganotantalit v. Mt. Apatite, Analyse,  
 Krystallform 3.  
 Mangantripyridinrhodanid, Mess. 308.  
 Markasit, elektrische Eigenschaften 496.  
 — v. Mazaron 296.  
 Melanglanz v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Metabolit, künstlich 409.  
 Metacinnabarit, Verhältnis zu Cinnabarit  
 234.

Metakieselsäure aus Anorthit 440.  
 Metavoltin v. Vesuv, Analyse 643.  
 Meteorit von Cañon Diablo 522.  
 — von Coon Butte 534.  
 — von Estacalo 536.  
 — von Modoc, Kansas 534.  
 Methandisulfonsäure, Formanalogie 61.  
 Methoxybenzaldehyd - Methoxyzimmtsäure, flüssige Mischkrystalle 654.  
 4-Methyl-7-isopropyl- $\Delta_n$ -carbazolenin-jod-methylat, Mess. 651.  
 $\alpha$ -Methylmorphimethin, Mess. u. Circularpolarisation 487.  
 Methyltetrahydrocarbazol-Chlorbase, Mess. 654.  
 Mikrochemische Analyse, Bleidose für 278.  
 Mikroskop, neues für petrographische Zwecke 264.  
 —, physikalisch-chemisches 300.  
 Mikrosomit v. Vesuv 645.  
 Millerit, Krystallsystem 257.  
 Mineralien vom Binnental 298.  
 — v. Mähren 83.  
 Mischkrystalle, isomorphe 514.  
 — Additivität der spec. Gewichte 503.  
 — Ausbildung 499.  
 — Gleichgewicht mit der Lösung 450.  
 — — mit der Schmelze 454.  
 —, optische Anomalien 497.  
 —, optische Eigenschaften 443.  
 —, Spaltung wasserhaltiger 206.  
 —, spec. Gewichte 444.  
 — in Systemen dreier Stoffe 205.  
 —, Trübung, Lücken in Reihen 499.  
 —, Winkeländerung 439.  
 Mißpickel siehe Arsenopyrit.  
 Molekül, Theorie des physikalischen 367, 576.  
 Molekulargewichtsbestimmung in festen Lösungen 204.  
 Molekulargröße in Krystallen 509.  
 Molekulargruppen, Theorie 367.  
 Molekularvolumina isomorpher Krystalle 495.  
 Molybdänglanz, elektrische Eigenschaften 497.  
 Molybdänitvorkommen in den Alpen 272.  
 Molybdit, neues Vorkommen, Analyse 42.  
 Monazit im Kaolin 294.  
 Monohydrazinkupferchlorid, Mess. 683.  
 Monosulfide der 2. Gruppe des period. Syst. 239.  
 Monoxyde der Elemente der 2. Gruppe des period. Syst. 239.  
 Morphotropie, Beziehung zur Isomorphie 516.  
 Muscovit v. San Fedelino 626.

## N.

Natriumcarbonat, Schmelzp. 344.  
 Natriumformaldehydsulfoxylat, Mess. 527.  
 Natriumferrisilicat 284.

Natriumkaliumplatincyantür, opt. Eigenschaften 44.  
 Natriumleucit, Rückbildung 538.  
 Natriummolybdat, Schmelzp. 344.  
 Natriumnitrat, Gleichgewicht mit Thalliumnitrat 207.  
 Natriumsalpeter, Formanalogie 61.  
 Natriumsulfat, Schmelzp. 344.  
 Natriumwolframat, Schmelzp. 344.  
 Natrolith v. Montecatini, Analyse 658.  
 — v. Ober-Widdersheim 275.  
 Nephelin vom Albaner Gebirge, Brechungsindices 646.  
 Nephrit 403.  
 Nickelchinolinrhodanid, Mess. 304.  
 Nickelerze von Temiskaming 538.  
 — v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Nickelhexachloroplatinat, spec. Gew. 463.  
 Nickelhexachlorostannat, isom. Mischung mit -fluorplatinat 482.  
 Nickelhexafluoroplatinathydrat, isomorphe Mischung mit Ni-chlorostannat 482.  
 Nickelhexafluorosilicat, isom. Mischung mit -stannat 476.  
 —, isomorphe Mischung mit Zn- und Co-Salz 469.  
 Nickelhexafluorstannat 483.  
 Nickelhexafluorotitanat, isom. Mischung mit -stannat 477.  
 —, spec. Gewicht 462.  
 Nickelsiliciumfluorid, Mess. 346.  
 o-Nitroacetanilid, Mess. 563.  
 p-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid, Formanalogie 62.  
 o-Nitrobenzopiperidid, Mess. 574.  
 p-Nitrobenzopiperidid, Mess. 572.  
 o-Nitrophenol und Kaliumsalz, Mess. 457.  
 m-Nitrophenol, Mess. 458.  
 p-Nitrophenol, Mess. 459.  
 4-Nitrophthal-4-äthylsäureester, Mess. 412.  
 o-Nitrosoacetanilid, Mess. 562.  
 2-o-Nitro-p-tolylamino-3,5-Dinitrobenzoesäure und Salze, Mess. 630.  
 Nontronit v. Iglau 299.

## O.

Oceanische Salzbildungen 347.  
 Oligoklas, Axenwinkel 96.  
 Oligonspat v. Schlaggenwalde 405.  
 Olivin, Analyse 403.  
 —, Axenwinkel 97.  
 — v. Balatonsee 80.  
 Optische Axen, Mess. des Winkel aus der Hyperbelkrümmung 96.  
 — Eigenschaften, Änderung mit der Temperatur 648.  
 Orthit, Radioaktivität 559.  
 — vom Aarmassiv 97.  
 Orthokieselsäure, Darstellung aus natürl. Silicaten 409.  
 Orthoklas, Pseudomorphose nach Laumontit 535.



Osteolith, Pseudomorphose nach Calcit 282.  
Oxyd zweierwertiger Metalle 239 ff.

## P.

Pargas, zur Petrographie der Insel 93.  
Pargasit, Contactbildung 93.  
—, Vorkommen 93.  
Patronit 542.  
Pentlandit, Spaltbarkeit, Krystallsystem 235.  
Peridot, Zebrüal 652.  
Phenakit als Umwandlungsproduct von Danalith 47.  
Phenylindoxazen, Mess. 56.  
 $\alpha$ -Phenylpyridilcarbinol, Schmelzerscheinungen 88.  
Phlogopit, Südböhmen 83.  
— v. Zebrüal 652.  
Phosgenit v. Sardinien 667.  
Phtalimid, Mess. 63.  
 $\beta$ -Phytosterinacetat, Tetrabromid, Mess. 568.  
Pikrothomsonit 658.  
Pinnit, Pseudomorphose nach Korund 535.  
Piperin, Mess. 574.  
Piezoelektricität centrisch symmetrischer Krystalle 487.  
— Untersuchungsmethode 480.  
Pisanit, Formen, Berichtigung 8.  
Plagioklas v. Piemont 272.  
Plasticität von Krystallen 498.  
— von Krystallen vor dem Schmelzpunkt 525.  
Platincyanüre, Dispersion und Doppelbrechung 23.  
Platinschwefelsäure, Mess. 523.  
Platinwätherei von Nischnji Tagil 286.  
Pleonast v. Zebrüal 652.  
Polarisationmikroskop-Polymeter 284.  
Polarität des Elementarparallelepipeds, kinetische Erklärung 362.  
Polyhalit, Bildung 348.  
Polymeter am Polarisationsmikroskop 284.  
Polymorphe Körper, Beitr. zur Kenntnis 343.  
—, zur Kenntnis der 242 ff.  
—, Volumerscheinungen beim Umwandlungspunkt 320.  
Polysymmetrie 320.  
Positionswinkel, Berechnung für veränderte Aufstellung 404.  
Powellit, Dichte 44.  
—, Zusammenvorkommen mit Scheelit 40.  
—, v. Texas u. Nevada, Analysen 9.  
Prehnit, Paragenesis m. Kalkthongranat 405.  
—, Pyroelektricität 488.  
— v. San Fedelino 626.  
Projection, stereographische und gnomonische 94.  
Pseudocotunnit v. Vesuv 642.  
Pseudoleucit, neues Vorkommen 522.  
Pseudomorphose von Cölestin n. Baryt 273.

Pseudomorphose, Fluorit nach einem Carbonat 405.

—, Granat nach Vesuvian 405.  
—, Orthoklas nach Laumontit 535.  
—, Osteolith nach Calcit 282.  
—, Pinnit nach Korund 535.  
—, Powellit nach Molybdänit 9.  
—, Thuringit nach Calcit 276.  
Pseudowollastonit 534.  
Psilomelan v. Ungarn 293.  
Ptilolith, Analyse 665.  
Pyrrargirit v. Hiendelaencina, Krystallographie 344.  
Pyrit, aus Danalith entstanden 49.  
—, Krystallbeschreibung und Analyse amerikanischer Vorkommen 444 ff.  
—, Neubildung 284.  
— v. Bibargebirge 73.  
— v. Fojnica, neue Formen 70.  
— v. Mazarón 296.  
— v. Nadabula 74, 72.  
— v. Sibirien 287.  
— v. Vesuv 644.  
Pyroelektricität 583.  
—, anscheinend centrisch symmetrischer Krystalle 355.  
—, centrisch symmetrischer Krystalle 487.  
Pyrrhotin, Ferromagnetismus 483.  
—, Krystallsystem 255.  
—, magnetisches Verhalten 483, 257.  
—, mikrosk. Untersuchung von Ni-haltigem 542.  
— v. Erzgebirge 285.  
Pyroxene, Dispersion der opt. Axen 99.  
—, monokliner und rhombischer, künstlich 527, 538.  
— v. Zebrüal 652.  
Purpurit v. Süddakota, Krystallbeschreibung, Analyse 4.  
— v. Connecticut, Analyse 3.

## Q.

Quarz, Ausdehnungscoefficient 470.  
—, Beiträge zur Kenntnis des 269.  
—, aus Danalith gebildet 49.  
—, Dispersionsformel der Doppelbrechung 493.  
—, Drehungsvermögen bei sehr tiefen Temperaturen 624.  
—, experimentelle Krystallogenesi 652.  
—, Lichtbrechung bei tiefer Temperatur 620.  
—, Verhältnis zu Tridymit und Christobalit und Sulfiden 249 ff.  
—, Zwilling nach  $r = 40$  400.  
—, Zwillingsgesetze 407.  
— v. Aostatal 543.  
— v. Bibargebirge 73.  
— v. Piemont 272.  
— v. San Fedelino 625.  
Quarzhalschattenapparat 495.  
Quecksilberdicholinbromid, Mess. 307.  
Quecksilberdicholinchlorid, Mess. 306.

Quecksilberdipyridinbromid 340.  
 Quecksilberdipyridinchlorid, Mess. 309.  
 Quecksilberfluorid, Mess. 345.  
 Quecksilberlager von Terlingua 538.  
 Quecksilberoxychlorid, hexagonales 300.  
 Quecksilbersulfid, elektrische Leitfähigkeit 193.  
 Quenstedtit, Paragenesis 77.

## R.

Radioaktivität als Hilfsmittel zur mineralogischen Untersuchung 545.  
 Radiumbromidkrystall, Spectrum des Eigenlichtes 182.  
 Raspit v. Minas Geraes 479.  
 Reaction gegen Lackmus von Mineralien 108.  
 Realgar v. Vesuv 640.  
 Reflexion des Lichtes an durchsichtigen Krystallplatten 192.  
 Rhodanide, krystallogr. Vergleich mit entsprechenden Haloiden 304.  
 Rhodochrosit v. Aostatal 543.  
 Rhodonit v. Chiaves 654.  
 Rhodusit, chemische Constitution, Verwitterung 370.  
 Ripidolith v. Calci, Analyse 657.  
 Roteisenerz v. Sibirien 287.  
 Rotgültigerz v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Rotzinkerz siehe Zinkit.  
 Rubidiumcadmiumbromid, Mess. 527.  
 Rubidumnitrat, spec. Gewicht 463.  
 — —, und Isomorphie mit Ammonnitrat 492.  
 Rubidiumsulfat, Schmelzp. 344.  
 Rubin von Australien 281.  
 Rutil, Brechungsindex 313.

## S.

Saccharin, Vergleich mit Phtalimid 63.  
 Salzablagerungen, Bildung der oceanischen 549.  
 Salz aus dem Balatonsee 79.  
 Sapphir von Australien 284.  
 Sardinien, Mineralien 638.  
 Saussurit, eklogit- und jadeitartig 274.  
 Scheelit von Traversella, Kryst. 626.  
 — von Traversella, Krystallographie 622.  
 — —, Analyse 624.  
 — v. Schlaggenwalde, Mineralien 405.  
 Schmelzpunkte bei isomorphen Reihen 467.  
 — und Viscosität von Silicaten 410.  
 Schönit v. Vesuv 642.  
 Schwefel, Beständigkeit des monoklinen 284.  
 — v. Vesuv 640.  
 Schwefelantimon, Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Lichte 45.  
 Schwefelsaures Thallium, Krystallbeschreibung 444.  
 — —, spec. Gewicht 447.  
 — —, topische Parameter 447.  
 — —, optische Eigenschaften 448.

Schwefelkies siehe Pyrit.  
 Selen, Isomorphie mit Tellur 629.  
 Selenate von Thallium u. Alkalien, Isomorphie nach Form und physik. Eigenschaften 128 ff.  
 Selensaures Thallium, Krystallbeschreibung 421.  
 — —, spec. Gewicht 423.  
 — —, topische Parameter 423.  
 — —, optische Eigenschaften 424 ff.  
 — —, Löslichkeit 426.  
 Senarmontit, Verhältnis zu Valentinit 232, 237.  
 Serin, Krystallform 529.  
 Serpentinopal v. Mähren 83.  
 Sesquioxypyplatinschwefelsäure und Natronsalz, Mess. 528.  
 Siderit, Analyse 662.  
 —, aus Danalith entstanden 48.  
 — v. Sibirien 287.  
 — v. Toscana, Analyse 655.  
 — v. Traversella 636.  
 Silber v. Johanngeorgenstadt 289.  
 Silbererz vom Silver Peak 540.  
 — von Temiskaming 338.  
 Silberjodid-nitrat, Doppelverbindung, Mess. 469.  
 Silbernitrat, Gleichgewicht mit Thalliumnitrat 207.  
 Silbersulfid, elektrische Leitfähigkeit 192.  
 Silber-Wismutgänge von Johanngeorgenstadt 288.  
 Silicat  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  284.  
 Silicate, Constitution 529.  
 —, Reaction mit Lackmus 408.  
 Silicateschmelzen 440.  
 Sillimanit, Brechungsindex 344.  
 Skapolith in Graphitlagern 83.  
 — v. Carrara 664.  
 Skelette von Kalkschwämmen 280.  
 Skorodit v. Nadabula 74.  
 Sloanit 658.  
 Sodaleucit, Rückbildung 533.  
 Sodalith, Brom und Lithium enthaltend 82.  
 —, Ursprung im Syenit 274.  
 — v. Vesuv 645.  
 Spec. Gewicht, Additivität in Mischkrystallen 502.  
 — bei isomorphen Reihen 464.  
 — isomorpher Co- und Ni-Salze 465.  
 — — Si- und Ti-Doppelfluoride 465.  
 Spec. Gewichtsbestimmung nach Harada 275.  
 Sphalerit, aus Danalith entstanden 49.  
 —, Polymorphie, Verhalten beim Erhitzen 245 ff.  
 —, chemische Untersuchung 223.  
 —, Verhalten gegen Lösungsmittel 226.  
 —, Verhältnis zu Sulfiden und  $\text{SiO}_2$  249 ff.  
 — — zu Wurtzit 245, 243.  
 — v. Bôjczy, Krystallonomie 603.  
 — v. Erzgebirge 285.  
 — v. Mazarón 296.

Sphalerit v. Traversella 637.  
 Staffelit, Krystalle 282.  
 Steinsalzfärbungen, ultramikroskopische Untersuchung 184.  
 Steinsalz, Schirmwirkung gegen Becquerelstrahlung 183.  
 Steinwerkzeuge aus Schweizer Pfahlbauten 274.  
 Sternbergit v. Johannegeorgenstadt 289.  
 Stetefeldit v. Silver Peak 540.  
 Stilben, Formanalogie 62.  
 Stilbit, Constitution 534.  
 —, pulverig, Analyse 665.  
 Stilpnochloran, neues Mineral 277.  
 Strontianit, Hemimorphie 600.  
 Strontiumalumosilicat. 274.  
 Strontiumchloridhexahydrat, spec. Gew. 463.  
 Strontiumhyposulfattetrahydrat, spec. Gewicht 463, 487.  
 Sulfate von Thallium und Alkalien, Isomorphie nach Form und physik. Eigenschaften 128 ff.  
 o-Sulfobenzoësäure, Formanalogie 62.  
 Sulfobenzoësäure und -chlorid, Vergleich mit Phtalimid 63.  
 Sulfide zweiwertiger Metalle 239 ff.  
 Sylvanit, Beitrag zur Morphologie 69.  
 Sylvin v. Vesuv 642, 643.  
 Syngenit, Bildung 348.

## T.

Tachhydrit, Bildung 348.  
 —, Existenzgrenzen 549, 520.  
 Talk, Constitution 530.  
 —, Verwitterungsproduct von Rhodisit 385 f.  
 Teallit v. Bolivia 97.  
 Tellur, Isomorphie mit Selen 629.  
 Tenorit v. Vesuv 640.  
 Tetrabromkohlenstoff, Umwandlung 320.  
 4-4'-4''-4'''-Tetrachlorbenzopinakolin, Reductionsproduct daraus, Mess. 59.  
 4-4-4-4-Tetrachlortetraphenyläthan, mikroskopisches Bild 60.  
 Tetraëdrit vom Frigido, Analyse 664.  
 — v. Traversella 638.  
 Thallium, kryst. Beziehung zu Alkalimetallen 443.  
 Thalliumnitrat, Gleichgewicht mit Kalium-, Natrium- und Silbernitrat; Umwandlungspunkte 207.  
 Thalliumselenat, Krystallbeschreibung; physik. Eigensch. 124 ff.  
 Thalliumsulfat, Mess., optische Constanten 444 ff.  
 Theodolithgoniometer 304.  
 Thermochroische Dispers. der Krystalle 648.  
 Thermonatrit v. Vesuv 646.  
 Thomsonit, Constitution 534.  
 — v. Montecatini, Analyse 658.  
 — v. Sciket 660.  
 — v. Zöptau 282.

Thorit, Radioaktivität 359.  
 Thuringit, Analyse, Pseudomorphose nach Calcit 276.  
 Tinkal, Bildung 524.  
 Titaneisen v. Kyschtim 87.  
 Titanhaltige Eisenerze in Wyoming 287.  
 Titanit, Constitution des 543.  
 — v. Aostatal 548.  
 — v. San Fedelino 626.  
 Topas, Anomalien 363.  
 —, centrische und acentrische Polarität 596.  
 —, elektrisches Verhalten 594.  
 —, geometrischer Krystallaufbau 589.  
 —, Hemimorphie 589.  
 Topische Axen, historische Notiz 467.  
 Toscana, Mineralien 655.  
 Tribromtriphenylmethan, Mess. 57.  
 2-4-6-Trichlorbenzamid 564.  
 2-4-6-Trichlorbenzophenon, Mess. 53.  
 s-Trichlorphenol, Mischung mit s-Dibromphenol 204.  
 Tridymit, Umwandlung 320.  
 —, Verhältnis zu Quarz und Christobalit und Sulfiden 249 ff.  
 4-4'-4''-Trinitrotriphenylcarbinol, Mess. 58.  
 Triphenylmethanderivate, Mess. 50.  
 Troilit, kubische Form 255.  
 Trona v. Vesuv 646.  
 Turmalin v. Balatonsee 80.  
 — v. Elba, Analyse 6.  
 — v. Kyschtim 87.  
 Turmalinbrüche v. Elba 667.

## U.

Umformung von Krystallen unter Druck 86.  
 Umwandlung, krystallinische in festem Medium 92.  
 Umwandlungspunkte von Salzen 344.  
 Ungarn, Mineralien 74.  
 Uraninit, Radioaktivität 559.  
 Urauthorit, Radioaktivität 559.  
 Uranpecherz v. Johannegeorgenstadt 289.  
 —, Radioaktivität 559.  
 — v. Breitenbrunn 288.  
 Uranylatriummagnesiumacetat, Umwandlung 320.

## V.

Valentinit, Structur 258.  
 —, Verhältnis zu Senarmontit 232, 237.  
 — v. Elba 299.  
 Valenz, chemische, geometrische Interpretation 64.  
 Vanadin, neues Vorkommen 542.  
 Variscit v. Iglau 299.  
 Verticalilluminator am Reflexionsgoniometer 390.  
 Vesuvian v. Zebrütal 652.  
 Vesuvmineralien 639.  
 Villarsit v. Traversella 636.  
 Viscosität schmelzender Silicate 410.  
 Volumen, Rolle in Krystallen 544.

## W.

- Wachstum von Krystallen 583.  
 — der Krystalle in festem Material 92.  
 Wasser, Bedeutung für die Constitution der Amphibole 372 f.  
 Wavellit v. Iglau 299.  
 Weinsäure, piezoelekt. Constanten 179.  
 Weißtanne, sibirische, krystallisiertes Product aus dem Öle 94.  
 Wismut, gedieg., v. Johannegeorgenstadt 289.  
 Wismutgänge v. Johannegeorgenstadt 288.  
 Wismutocker v. Johannegeorgenstadt 289.  
 Wolframerze in N.-Queensland 99.  
 Wollastonit, Umwandlungspunkt 531.  
 — v. Monte Castell, Analyse 657.  
 — v. Schlaggenwalde 405.  
 Wurtzit, Verhältnis zu Sphalerit, Krystallform, Zwillingsbildungen 243 ff.  
 —, chem. Untersuchung, Verh. beim Erhitzen gegen Lösungsmittel 227.

## X.

- Xanthogensäurederivate, Mess. 94.

## Y.

- Yttriumplatincyaniür, opt. Verhalten 43.

## Z.

- Zeolith, mimetischer von Elba 666.  
 Zeolith, Contractionsfiguren 102.  
 — v. Elba 664.  
 — v. Erythraea 659.  
 — v. Zöptau 284.  
 Zeophyllit, neues Vorkommen 278.  
 — v. Radzein 99.

- Zink, elektrolytische Krystallisation 94.  
 Zinkblende siehe Sphalerit.  
 Zinkchinolinbromid, Mess. 308.  
 Zinkchinolinchlorid, Mess. 306.  
 Zinkchinolinjodid, Mess. 308.  
 Zinkchinolinrhodapit, Mess. 305.  
 Zinkhexafluorosilicathydrat, isom. Mischung mit Stannat 474.  
 —, isomorphe Mischung mit Ni-Salz 469.  
 — — mit Cu-Salz 473.  
 Zinkhexafluorotitanat mit -stannat 475.  
 Zinkhexafluorzirkonathydrat, isom. Mischung mit -stannat 477.  
 — — mit -silicat 478.  
 Zinkit, Spaltbarkeit 254.  
 Zinkoxydkrystalle 278.  
 Zinkpyridinbromid 310.  
 Zinkpyridinchlorid, Mess. 309.  
 Zinksulfid siehe Sphalerit und Wurtzit.  
 Zinn, Krystallisation bei Elektrolyse 94.  
 Zinnerzlager der Appalachen 540.  
 Zinnvorkommen in N.-Queensland 99.  
 Zinnwaldit v. Alaska, Analyse 7.  
 Zirkon im Kaolin 294.  
 — v. Kyschtim 87.  
 — v. Tasmanien 280.  
 Zoisit aus den Apuaner Alpen, Analyse 656.  
 — v. Californien 539.  
 — v. Chester, Krystallbeschreibang 20.  
 Zwickauer Zwillingsgesetz vom Quarz 412.  
 Zwillingsbildung, Calcit 404. „  
 — des Eisens 544.  
 Zwillingebenen, Reflexion und Brechung des Lichtes daran 191.  
 Zwillingsgesetze vom Quarz 400, 407.

## Berichtigungen.

## Zum 44. Bande.

Seite 184 Zeile 2 v. o. lies: »Ancylit« statt »Ansilit«.

## Zum 43. Bande.

- Seite 89 Zeile 15 v. u. lies: »4 cc« statt »4 cm«.  
 — 369 Anm. \*) lies: »Földtani« statt »Földtany«.  
 — 478 Zeile 21 v. o. lies: »3,60« statt »2,60«.  
 — 460 — 22 v. o. — »3,58« — »2,58«.

## Zum 44. Bande.

- Seite 49 Zeile 24 v. o. lies: »{523}« statt »{15.6.6}«.  
 — 49 — 22 v. o. — »{755}« — »{24.9.9}«.  
 — 20 — 16 lies: »Cowles« statt »Cawles«.  
 — 20 — 47 und 48 sollen die Worte »Chester, d. h. . . . . befindet sich in« fortfallen.  
 — 445 — 49 v. u. lies: » $pp' = (140) : (130)$ « statt » $p'$ «.  
 — 449 — 3 v. o. — »W. M. Foote« statt »W. E. Foote«.  
 — 450 — 6 v. u. — »Fig. 43« statt »Fig 44«.  
 — 217, 219, 220 und 224 lies: »R. Brauns« statt »J. Brauns«.  
 — 225 Anmerk. 6) lies: »diese Zeitschr. 41, 254« statt »diese Zeitschr.«.  
 — 289 Zeile 9 v. u. lies: »Tangkopae« statt »Tankopae«.

## Mitteilung der Redaction.

Bezugnehmend auf das 1887 erschienene Circular an die Leser und Mitarbeiter der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (von welchem noch einzelne Exemplare auf Wunsch zur Verfügung stehen) bittet Unterzeichneter, bei den zur Publication bestimmten Zusendungen das Folgende zu beachten.

Die in deutscher Sprache eingehenden Manuscripte gelangen tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufs zum Druck. Von englischen oder französischen Manuscripten kann auf Wunsch des Autors durch die Redaction eine Übersetzung besorgt werden, doch bedingt dies natürlich eine Verzögerung der Publication. Keine Aufnahme finden Abhandlungen, welche anderswo in deutscher Sprache erschienen sind oder erscheinen werden, sowie solche, welche den Charakter von »vorläufigen Mitteilungen« besitzen.

Das zu den Manuscripten benutzte Papier ist nur einseitig zu beschreiben.

Die Manuscripte sind gut leserlich zu schreiben und auf die Anordnung von Tabellen, Formeln u. dergl. die größtmögliche Sorgfalt zu verwenden (die erheblichen Correcturkosten, welche Änderungen im Arrangement solcher Teile des Satzes erfordern, fallen, wenn sie durch Undeutlichkeit des Manuscriptes verursacht werden, ebenso wie diejenigen größerer nachträglicher Einschaltungen, dem Autor zur Last). Als Symbole der Krystallformen dienen die Millerschen mit der Reihenfolge der Axen nach Weiß. Die anzugebenden Winkel sind die der Normalen der Flächen. Citate sind immer möglichst vollständig zu geben, d. h. außer dem Titel des betr. Journals Jahr- und Bandzahl, sowie die Seitenzahl, z. B. »Bull. soc. franç. d. min. Paris 1897, 20, 172«. Bei Arbeiten, welche seit dem Bestehen der »Zeitschrift« erschienen sind, ist stets das Citat des Referates, z. B. »Ref. diese Zeitschr. 31, 73« hinzuzufügen (in den Auszügen dürfte das letztere Citat überhaupt genügen).

Alle Figuren sind auf besonderen Blättern beizulegen und zwar jede Figur auf einem eigenen Blatte. Die Zeichnungen sind mit feinem Bleistift auf glattem Papier auszuführen und sollen auch die benutzten Hilfslinien enthalten, da diese dem Lithographen die Controlle der Richtigkeit der Ausführung und der Orientierung der Copie wesentlich erleichtern. Undeutliche Stellen der Zeichnung sind durch beigegebene Skizzen in größerem Maßstabe zu erklären. Figuren, welche in photographischer Reproduction zur Herstellung von Textelichés benutzt werden sollen, können (mit Ausnahme der Buchstaben, welche jedenfalls nur mit Bleistift einzutragen sind) mit

tiefschwarzer Tusche ausgezogen werden, doch ist darauf zu achten, daß die Randlinien der Krystallformen um ca.  $\frac{1}{4}$  feiner und die punktierten hinteren Kanten noch schwächer gehalten werden. Sind die Figuren in größerem Maßstabe ausgeführt, so müssen behufs der photographischen Verkleinerung natürlich alle Linien im Verhältniß stärker sein. »Auszüge« können Figuren nur ausnahmsweise beigegeben werden.

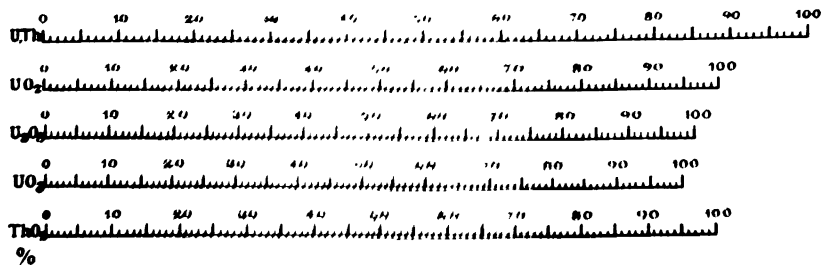
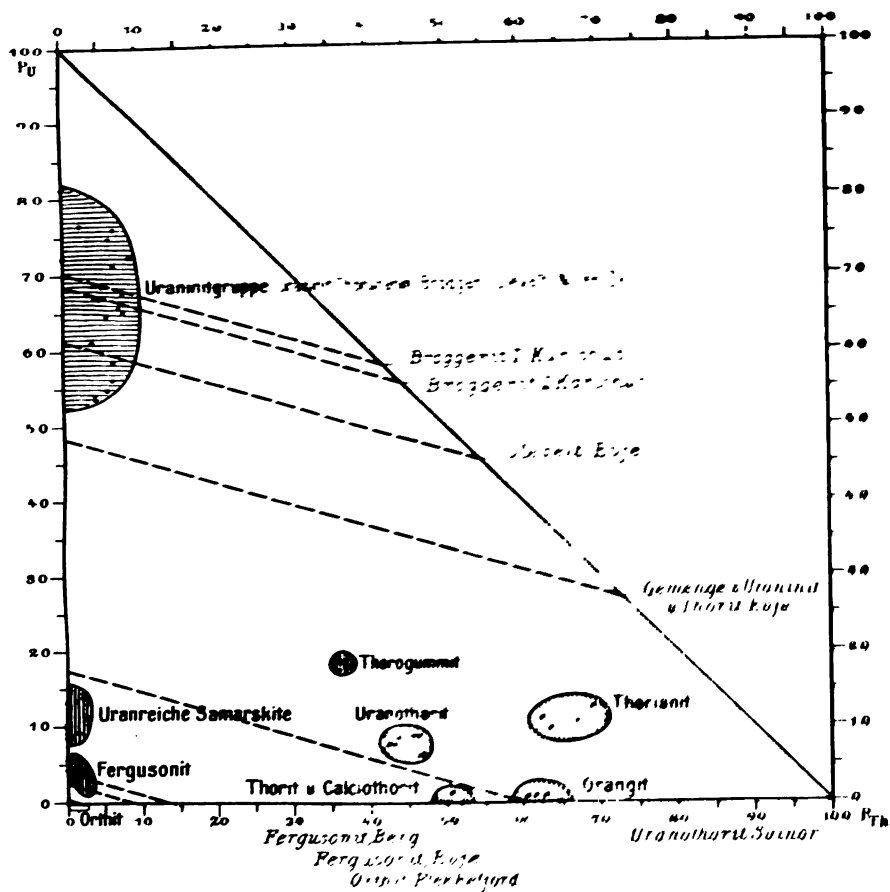
Die Autoren erhalten von ihren Originalmitteilungen 50 Separatabzüge gratis, eine größere Zahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird gebeten, die Anzahl der gewünschten Sonderabzüge auf der ersten Seite des Manuscriptes zu vermerken und etwaige spätere Wünsche oder Reclamationen wegen deren Zusendung an die Verlagsbuchhandlung Wilhelm Engelmann in Leipzig, Mittelstr. 2, zu richten.

Die Correcturen sind spätestens innerhalb drei bis vier Tagen nach Empfang von dem Autor zu erledigen und (ohne Manuscript) an den Unterzeichneten zurückzusenden.

Die zum Referat an die Redaction eingesandten Separatabzüge aus anderen Zeitschriften enthalten zuweilen keine Angaben, aus denen der Ort des Erscheinens ersichtlich ist. Behufs genauer Citierung derselben in dem betreffenden Auszuge wird gebeten, den Titel, Jahrgang, Band- und Seitenzahl der Zeitschrift, in welcher sie veröffentlicht sind, auf denselben anzugeben. Arbeiten, aus denen Tabellen u. dergl. im Auszuge wiedergegeben wären, sind womöglich in zwei Exemplaren einzusenden.

München, 6. Brieffach.

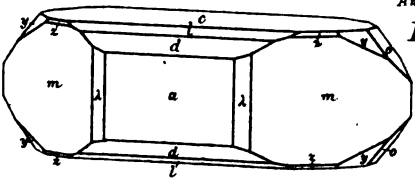
Prof. P. Groth.



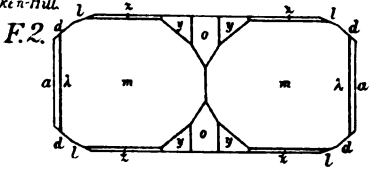




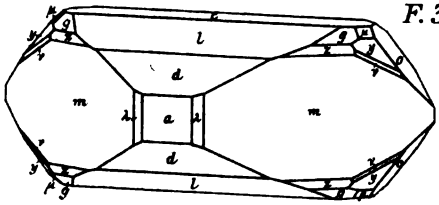
Anglesit. Broken-Hill.



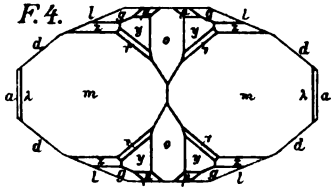
F.1.



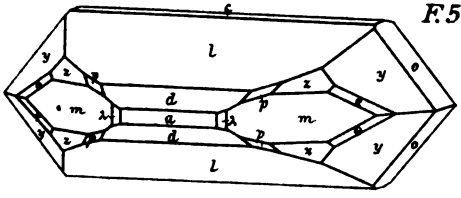
F.2.



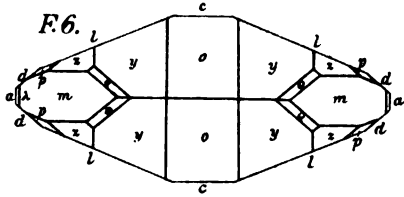
F.3.



F.4.

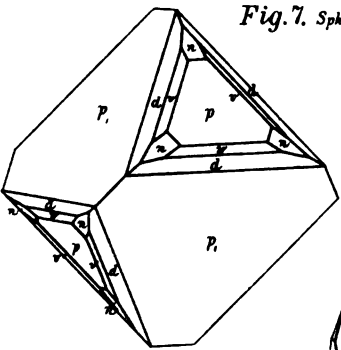


F.5.



F.6.

Fig.7. Sphalerit.



Calcit. Fig.8.

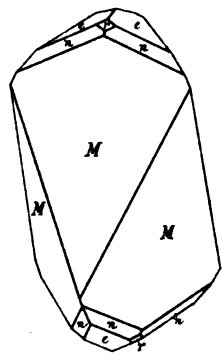


Fig.11.

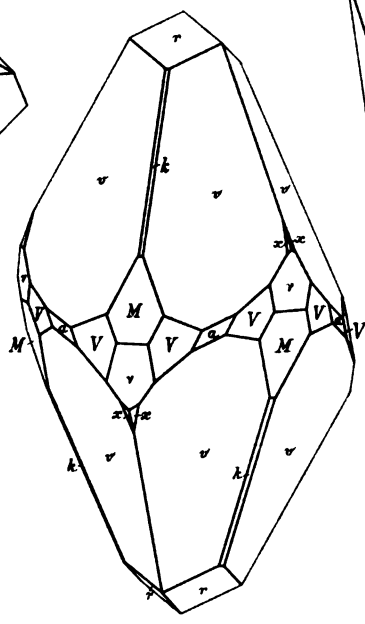


Fig.9.

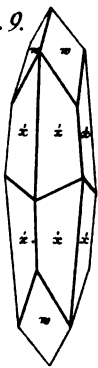
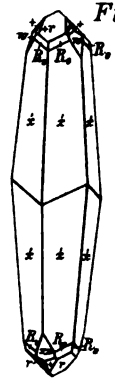


Fig.10.

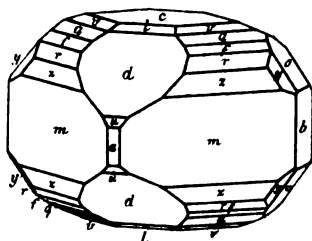


Aut. del.

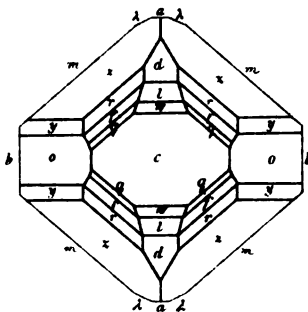
Ed. Fohrer, Editor München.



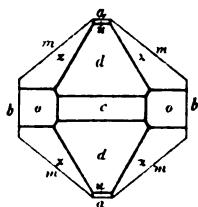
**Fig.1.**



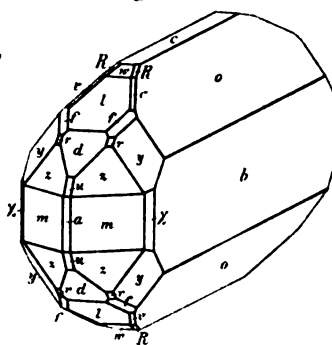
**Fig. 2.**



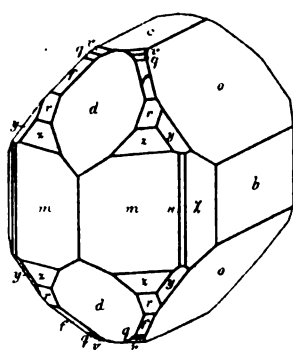
*Fig. 4.*



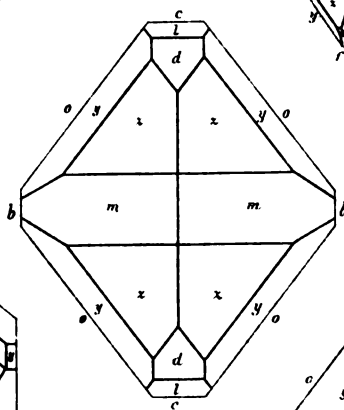
*Fig.6.*



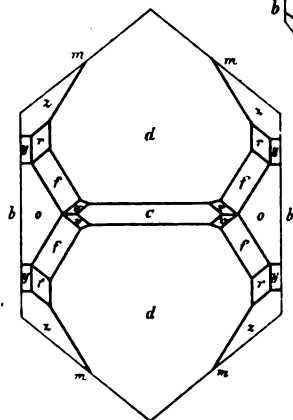
*Fig.3.*



*Fig. 7.*



**Fig.5.**



*Fig. 8.*

